

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-193776

(43) 公開日 平成10年(1998) 7月28日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

B 4 1 M 5/00

B 4 1 M 5/00

B

B 0 5 D 5/04

B 0 5 D 5/04

D 2 1 H 19/36

D 2 1 H 1/22

Z

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号

特願平9-1224

(22) 出願日

平成9年(1997) 1月8日

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 斉藤 洋一

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録用紙

(57) 【要約】

【課題】 水性インクによる印字において、高い光沢性を維持しつつ、しかも高いインク吸収性を有し、かつ、耐水性、耐湿性、耐光性の優れた高品位の画像を形成記録することができるインクジェット記録用紙の提供。

【解決手段】 支持体及びその上に設けられた少なくとも2層のインク受容層を有するインクジェット記録用紙において、該インク受容層が平均1次粒子径20nm以下のシリカ系微粒子と親水性バインダーを含有し、かつ少なくともインク受容層側の支持体から最も離れた層に水溶性カチオン性ポリマーを含有することを特徴とするインクジェット記録用紙。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体及びその上に設けられた少なくとも2層のインク受容層を有するインクジェット記録用紙において、該インク受容層が平均1次粒子径20nm以下のシリカ系微粒子と親水性バインダーを含有し、かつ少なくともインク受容層側の支持体から最も離れた層に水溶性カチオン性ポリマーを含有することを特徴とするインクジェット記録用紙。

【請求項2】 前記親水性バインダーがポリビニルアルコール及びその誘導体から選ばれる少なくとも1つであることを特徴とする請求項1記載のインクジェット記録用紙。

【請求項3】 前記水溶性カチオン性ポリマーと親水性バインダーが重量比で0.3:1~3:1であることを特徴とする請求項1または2記載のインクジェット記録用紙。

【請求項4】 全てのインク受容層が前記水溶性カチオン性ポリマーを含有することを特徴とする請求項1~3の何れか1項記載のインクジェット記録用紙。

【請求項5】 退色防止剤として画像安定剤及び紫外線を吸収する化合物から選ばれる少なくとも1種を含有することを特徴とする請求項1~4の何れか1項記載のインクジェット記録用紙。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水性インクを用いて記録を行うインクジェット記録用紙に関し、詳しくは光沢性、インク吸収性、耐水性、耐湿性、耐光性を改善したインクジェット記録用紙に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】インクジェット記録は、インクの微小液滴を種々の作動原理により飛翔させて紙などの記録シートに付着させ、画像・文字などの記録を行うものであるが、比較的高速、低騒音、多色化が容易である等の利点を有している。この方式で従来から問題となっていたノズルの目詰まりとメンテナンスについては、インクおよび装置の両面から改良が進み、現在では各種プリンター、ファクシミリ、コンピューター端末等、さまざまな分野に急速に普及している。

【0003】このインクジェット記録方式で使用する記録用紙としては、印字ドットの濃度が高く、色調が明るく鮮やかであること、インクの吸収が早く印字ドットが重なった場合に於いてもインクが流れ出したり滲んだりしないこと、印字ドットの横方向への拡散が必要以上に大きくなく、かつ周辺が滑らかでばやけがないこと等が要求される。

【0004】特にインク吸収速度が遅い場合には、2色以上のインク液滴が重なって記録される際に、記録用紙上で液滴がハジキ現象を起こしてムラになったり、また、異なる色の境界領域でお互いの色が滲んだりして画

質を大きく低下させやすいために、記録用紙としては高いインク吸収性を持たせるようにすることが必要である。

【0005】これらの問題を解決するために、従来から非常に多くの技術が提案されている。

【0006】例えば、特開昭52-53012号公報に記載されている低サイズ原紙に表面加工用の塗料を湿潤させた記録用紙、特開昭55-5830号に記載されている支持体表面にインク吸収性の塗層を設けた記録用紙、特開昭56-157号公報に記載されている被覆層中の顔料として非膠質シリカ粉末を含有する記録用紙、特開昭57-107878号に記載されている無機顔料と有機顔料を併用した記録用紙、特開昭58-110287号公報に記載されている2つの空孔分布ピークを有する記録用紙、特開昭62-111782号に記載されている上下2層の多孔質層からなる記録用紙、特開昭59-68292号、同59-123696号および同60-18383号公報などに記載されている不定形亀裂を有する記録用紙、特開昭61-135786号、同61-148092号および同62-149475号公報等に記載されている微粉末層を有する記録用紙、特開昭63-252779号、特開平1-108083号、同2-136279号、同3-65376号および同3-27976号等に記載されている特定の物性値を有する顔料や微粒子シリカを含有する記録用紙、特開昭57-14091号、同60-219083号、同60-210984号、同61-20797号、同61-188183号、特開平5-278324号、同6-92011号、同6-183134号、同7-137431号、同7-276789号等に記載されているコロイド状シリカ等の微粒子シリカを含有する記録用紙、および特開平2-276671号、同3-67684号、同3-215082号、同3-251488号、同4-67986号、同4-263983号および同5-16517号公報などに記載されているアルミナ水和物微粒子を含有する記録用紙等が多数知られている。

【0007】しかし、インク受容層がインクを吸収したり保持するための空隙を多く有する層のみから構成される場合、空隙の多いインク受容層が空気との界面や皮膜表面のミクロな凹凸を多く有することになり、インク受容層への入射光が散乱されたり、透過が妨げられるために、光沢が出にくくなったり不透明になりやすい。

【0008】また、空隙を形成するため顔料自身の凹凸や顔料の2次凝集体の凹凸による皮膜表面の平滑性が低下して光沢が出にくい欠点がある。

【0009】一方、皮膜中に空隙を設けることなくインク吸収層のバインダーの膨潤作用でインクを吸収、保持するタイプのインクジェット記録用紙も数多く知られている。

【0010】例えば、バインダーとしてゼラチン、カゼ

イン、澱粉、アルギン酸、ポリビニルアルコール、各種の変性ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキエチルセルロース、デキストラン、アルラン等の親水性バインダーを支持体上に塗布した記録紙やフィルム等も従来から数多く知られている。

【0011】これらの記録用紙はインク吸収性が上記空隙を有する記録用紙に比べて劣るものの高い光沢性や光学濃度、鮮明な画像が得られ高画質記録用途として有用である。

【0012】上記の水溶性インクに適した各種のインクジェット記録用紙においては、色素分子が油剤中に高濃度の微粒子状態で分散されているカラー印画紙等とは異なり、色素分子が単独でバインダー中や空隙間に存在するために、水滴が記録面にかかったり、印字後に高湿度条件下で長期間保存された際に滲んだり流れ出したりしやすい欠点があった。

【0013】この色素の耐水性や耐湿性を改良するために、従来から色素をバインダー中に固定させる種々の方法が提案されている。特に有効な手段は3級または4級の窒素原子を有するポリマーを均一な水溶液としてまたは微粒子ラテックスとして添加する方法である。

【0014】例えば特開昭57-36692号にはゼラチンをバインダーの一部とし塩基性媒染剤を含有する塗布液をインク受容層として原紙やポリエチレンテレフタレートフィルム支持体上に塗布したインクジェット記録用紙が記載されている。

【0015】特開昭53-49113号には、紙内にポリエチレンイミンを含浸させた水性インキ記録用紙が記載されている。

【0016】特開昭58-24492号にはカチオンまたはアニオン基を有する電解質ポリマーを有する記録材が記載されている。

【0017】特開昭63-224988号には、インク受容層内に第1級ないし第3級アミンまたは第4級アンモニウム塩を含有し、インク保持層のpHが2〜8にある被記録材料が記載されている。

【0018】特開昭63-307979号には、3級または4級窒素原子を有する親水性ポリマー媒染剤と親水性基を有する重合体を含有する層を有するインクジェット記録用紙が記載されている。

【0019】特開昭59-198186号および同59-198188号にはポリエチレンイミンの有機塩基を基材中または基材上の塗工層中に含有させた記録材料が記載されている。

【0020】特開昭60-46288号には特定染料を含有するインクとポリアミン等を含有する記録材料を用いたインクジェット記録方法が記載されている。

【0021】特開昭61-61887号、同61-72

581号、同61-252189号および同62-174184号にはポリアリルアミンを含有するインクジェット記録用紙が記載されている。

【0022】特開昭61-172786号には分子間水素結合を有するポリマー（ゼラチン、ポリエチレニミン等）と分子間に水素結合性基を有しないポリマー（ポリエチレングリコール、ポリビニルピロリドン等）を含有するインクジェット記録材料が記載されている。

【0023】特開昭63-162275号にはカチオン性ポリマーとカチオン性界面活性剤を支持体上に塗布または含浸させたインクジェット記録用紙が記載されている。

【0024】特開平6-143798号にはプラスチック支持体上に第4級アンモニウム塩重合体とカチオン変性ポリビニルアルコールを主成分とする染料定着層とその上に設けられた染料透過・インク吸収層を重ねた記録用紙が記載されている。

【0025】更に、特開昭59-20696号、同59-33176号、同59-33177号、同59-96987号、同59-155088号、同60-11389号、同60-49990号、同60-83882号、同60-109894号、同61-277484号、同61-293886号、同62-19483号、同62-198493号、同63-49478号、同63-115780号、同63-203896号、同63-274583号、同63-280681号、同63-260477号、特開平1-9776号、同1-20188号、同1-24784号、同1-40371号、同3-133686号、同6-234268号、同7-125411号等にはそれぞれ特定の3級または4級の窒素原子を含有するポリマーまたは化合物をインク受容層中に添加することが記載されている。

【0026】しかしながら、上記の従来の方法によれば色素の耐水性は向上するものの、耐光性が低下してしまうものが大半である。

【0027】またある種のポリマーはコストが高いという欠点があったり、使用するバインダーとの相溶性が低く良好な塗布ができないか、あるいは少量しか使用できない等の欠点があった。

【0028】特開平7-125412号にはバインダーとフィラーからなるインク吸収層に皮膜の耐水化剤を存在させ、該インク吸収層の表面及び／または表層内にインク染料の定着剤を局在させる記録シート及びその製造方法が記載されているが、インク吸収層に添加できない染料定着剤を吸収層にオーバーコートすることの特徴としており、塗布工程を2回通すことによるコストが高い欠点があった。

【0029】特開平5-124329号にはカチオン性ポリマー層上に顔料及び水溶性バインダー層のアニオン性層を、特開平5-131742号には4級アンモニウ

10

20

30

40

50

ム塩重合物を主成分とする染料定着層にインク吸収層を順次積層、特開平7-242056号は4級アンモニウム塩水溶性ポリマー含有吸収層にシリカ微粒子と特定量の水可溶アルコール不溶ポリマー含有層を設ける記録用紙が記載されているが、いずれもインク吸収性、色素耐水性とも十分とはいえなかった。

#### 【0030】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記の実態に鑑みてなされたものであって、本発明の目的は、水性インクによる印字において、高い光沢性を維持しつつ、しかも高いインク吸収性を有し、かつ、耐水性、耐湿性、耐光性の優れた高品位の画像を形成記録することができるインクジェット記録用紙を提供することである。

#### 【0031】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は、下記構成により達成される。

【0032】(1) 支持体及びその上に設けられた少なくとも2層のインク受容層を有するインクジェット記録用紙において、該インク受容層が平均1次粒子径20nm以下のシリカ系微粒子と親水性バインダーを含有し、かつ少なくともインク受容層側の支持体から最も離れた層に水溶性カチオン性ポリマーを含有することを特徴とするインクジェット記録用紙。

【0033】(2) 前記親水性バインダーがポリビニルアルコール及びその誘導体から選ばれる少なくとも1つであることを特徴とする(1)記載のインクジェット記録用紙。

【0034】(3) 前記水溶性カチオン性ポリマーと親水性バインダーが重量比で0.3:1~3:1であることを特徴とする(1)または(2)記載のインクジェット記録用紙。

【0035】(4) 全てのインク受容層が前記水溶性カチオン性ポリマーを含有することを特徴とする(1)~(3)の何れか1項記載のインクジェット記録用紙。

【0036】(5) 退色防止剤として画像安定剤及び紫外線を吸収する化合物から選ばれる少なくとも1種を含有することを特徴とする(1)~(4)の何れか1項記載のインクジェット記録用紙。

【0037】以下、本発明を詳細に説明する。

【0038】本発明のインクジェット記録用紙は親水性のバインダーとシリカ系微粒子によって形成される空隙によって高いインク吸収性が得られる。

【0039】一般に固体微粒子と親水性バインダーによる代表的な空隙の形成方法としては以下のような方法が考えられる。

【0040】(1) 多孔質固体微粒子と親水性バインダーを含有する塗布液を支持体上に塗布し、多孔質微粒子内や粒子間に空隙を形成する方法

(2) 親水性バインダーに対して概ね等量以上(好ましくは10倍以上)の容積を有する固体微粒子と親水性バ

インダーを含有する塗布液を支持体上に塗布して固体微粒子の間に空隙を作成する方法

(3) 平均粒径が約0.1μm程度以下の固体微粒子を塗布液調製時または皮膜形成時に凝集させて2次粒子または3次元構造を形成して空隙を作成する方法。

【0041】一般に方法(1)は、インク吸収性に優れ、従来よりコート紙等で広く用いられているが、多孔質固体微粒子は合成不定形シリカに代表されるようにほとんどが2次凝集しているミクロンオーダーの粒子径の大きな粒子で、この方法で得られた空隙層だけでは十分な光沢性を得ることは困難であった。

【0042】前記方法(2)は、インク吸収性に優れるが、親水性バインダーに対して固体微粒子が高比率のため皮膜の脆弱化は避けられず、特にプラスチックフィルム等の非吸収性支持体を用いた場合、製造過程や使用の際、吸収層のヒビワレや粉落ち等の種々の問題がおこることがあった。

【0043】本発明において好ましい態様は、前記方法(3)である。この方法は固体微粒子で軟凝集状態を形成して網目構造を皮膜中に形成する方法で、好ましくは親水性ポリマーを含有する水溶液中に分散状態にある1次超微粒子が、接触点が比較的制限された状態で互いに凝集し合う状態を経由して形成される。このような軟凝集状態は直線的もしくは分岐状に凝集体を形成したものが水溶液中に分散された状態や、あるいはこれらの凝集体が更に凝集し合って水溶液中で3次元網目構造をとる状態が含まれる。いずれの場合であっても、この水溶液を支持体上に塗布乾燥することによって、形成された皮膜中に微細な構造を形成することが出来る。

【0044】この様にして得られた皮膜中の微細な空隙の大きさは、概ね1次粒子の大きさからそれらの数倍程度の大きさであり、微細な大きさの空隙である特徴がある。

【0045】この様な軟凝集状態を形成する方法としては、例えば1次粒子がお互いに凝集しにくく、安定に存在できるような親水性ポリマーを含有する水溶液中に、粒子の凝集を加速するような親水性ポリマーを極微量添加して僅かに凝集を形成する方法、あるいは1次粒子表面と弱い結合が出来るような水溶性ポリマーを有する水溶液中で形成される。

【0046】本発明では、特に、後者の方法が空隙の量を比較的コントロールしやすく安定に形成しやすいこと、使用する微粒子の量に比較してより多い空隙量が得られることから好ましく、さらには皮膜の光沢性がより高い皮膜が得られることから1次粒子の粒子径(平均一次粒子径)が20nm以下のシリカ微粒子を用いる。

【0047】本発明のインクジェット記録用紙に使用する親水性バインダーとしては、ゼラチンまたはゼラチン誘導体、ポリビニルピロリドン(平均分子量が約20万以上が好ましい)、アルラン、ポリビニルアルコールま

たはその誘導体（平均分子量が約2万以上が好ましい）、ポリエチレングリコール（平均分子量が10万以上が好ましい）、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、デキストラン、デキストリン、ポリアクリル酸およびその塩、アクリルアミド系ポリマー、寒天、 $\kappa$ -カラギーナン、 $\lambda$ -カラギーナン、 $\iota$ -カラギーナン、キサンテンガム、ローカストビーンガム、アルギン酸、アラビアガム、プルラン、特開平7-195826号および同7-9757号に記載のポリアルキレンオキサイド系共重合性ポリマー、水溶性ポリビニルブチラール、あるいは、特開昭62-245260号に記載のカルボキシ基やスルホン酸基を有するビニルモノマーの単独またはこれらのビニルモノマーを繰返して有する共重合体等のポリマーを挙げることができる。これらの親水性バインダーは単独で使用しても良く、2種以上を併用しても良い。

【0048】本発明のインクジェット記録用紙において、好ましいのは平均1次粒子径が20nm以下の微粒子としてシリカ微粒子に対し、親水性バインダーとしてポリビニルアルコールまたは変性ポリビニルアルコールを用いる場合である。この場合、微粒子シリカ表面のシラノール基とビニルアルコールの水酸基が弱い水素結合を行い、前記軟凝集体が良好に形成される。

【0049】前記シリカ微粒子としては、特に6~15nmのものが最も好ましい。また、これらが連結した2次粒子としては20~200nm、好ましくは30~100nm程度になるようにするのが好ましい。

【0050】この様な微粒子シリカは、例えば特開昭60-204390号記載の通常気相法と呼ばれる合成方法で合成された微粒子シリカが好ましく用いられる。また、このシリカ微粒子は表面をシランカップリング剤のようなものでカチオン変性されたものであってもよく、また、Al、Ca、MgおよびBa等で処理された物であつてもよい。

【0051】本発明で好ましく用いられる親水性バインダーはポリビニルアルコールまたはその誘導体である。ポリビニルアルコールまたはその誘導体とは、完全または部分ケン化のポリビニルアルコールまたはカチオン変性ポリビニルアルコールである。ポリビニルアルコールの中でも特に好ましいのはケン化度が80以上の部分または完全ケン化したものである。また、皮膚脆弱性を改良する観点から、平均重合度は500~3500、特に好ましくは1000~3500のものが用いられる。

【0052】また、カチオン変性ポリビニルアルコールとしては、例えば特開昭61-10483号に記載されているような、第1~3級アミノ基や第4級アンモニウム基を上記ポリビニルアルコールの主鎖または側鎖中に有するポリビニルアルコールである。

【0053】この方法で、親水性バインダーとして特に好ましく用いられるポリビニルアルコールの重合度は1

000以上、特に1500以上が皮膜にひび割れを起こさないようにするために好ましい。

【0054】ここで、ポリビニルアルコールと上記シリカの比率は、概ね1:10~1:1であり、好ましくは1:7~1:2の範囲である。

【0055】ポリビニルアルコールと微粒子シリカを用いて軟凝集体を含有する皮膜を形成する方法について以下に簡単に説明する。

【0056】pHを6~8、温度約40℃に保ったポリビニルアルコール水溶液（概ね5~15%）中に、シリカ分散液（概ね5~15%）を強撹拌しながら徐々に添加し、添加終了後に超音波分散機や高速ホモジナイザーなどにより分散する。この場合均一な塗布液を調製するため、必要に応じて各種の界面活性剤やメタノール、アセトン等の水混和性有機溶媒を使用してもよい。ついで、各種の添加剤を添加後、塗布に必要な目標粘度に調整して支持体上に公知の方法で塗布し乾燥することで上記空隙を有する皮膜が得られる。

【0057】前記空隙層中には他の親水性バインダーを含有させることが出来るが、好ましくはそれらの親水性バインダーは前記ポリビニルアルコールまたはその誘導体に対して概ね20重量%以下であることが好ましい。

【0058】本発明のインクジェット記録用紙のインク吸収層には本発明の効果を損なわない範囲で固体微粒子として従来インクジェット記録用紙で公知の各種の無機または有機の固体微粒子を用いることが出来る。用いられる無機微粒子の例としては、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カオリン、クレー、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、水酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、ハイドロタルサイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、気相法シリカ、コロイダルシリカ、アルミナ、コロイダルアルミナ、擬ペーマイト、水酸化アルミニウム、リトボン、ゼオライト、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料等を挙げることが出来る。

【0059】一方有機微粒子の例としては、ポリスチレン、ポリアクリル酸エステル類、ポリメタクリル酸エステル類、ポリアクリルアミド類、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、またはこれらの共重合体、尿素樹脂、またはメラミン樹脂等が挙げられる。

【0060】本発明のインクジェット記録用紙においてインクの吸収性と色素の耐水性や耐湿性の両方を改良するための水溶性カチオン性ポリマーを用いる。

【0061】例えば特開昭57-36692号記載のような3級または4級の窒素原子を有するポリマーの微粒子ラテックスを添加する方法では、インクの吸収性を損なう場合があり、好ましくない。理由は明確ではないが、おそらく、ラテックス粒子が親水性バインダーとシ

リカ系微粒子による空隙形成をさまたげるためと推定される。本発明に使用される水溶性カチオンポリマーとしては、ポリエチレンイミン、特開昭59-20696号、同59-33176号、同59-33177号、同59-155088号、同60-11389号、同60-49990号、同60-83882号、同60-109894号、同62-198493号、同63-49478号、同63-115780号、同63-280681号、特開平1-40371号、同6-234268号、同7-125411号等に記載された1〜3級アミ

ノ基、4級アンモニウム塩基を有するポリマーが好ましく用いられる。

【0062】これらのうち、特に好ましく用いられる水溶性ポリマーは下記一般式で表される。

【0063】一般式(L)

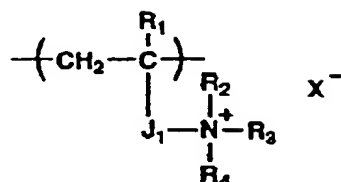
$(A)_x-(B)_y-(C)_z$

一般式(L)中、Aは下記一般式(A-1)〜(A-8)で表される。

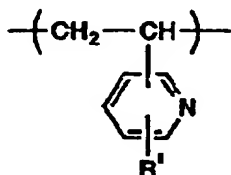
【0064】

【化1】

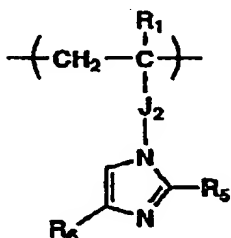
一般式(A-1)



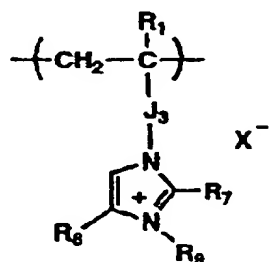
一般式(A-2)



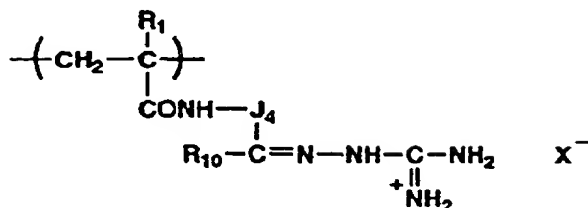
一般式(A-3)



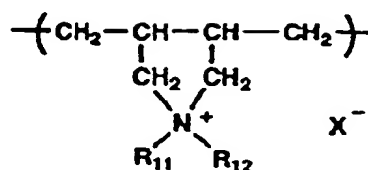
一般式(A-4)



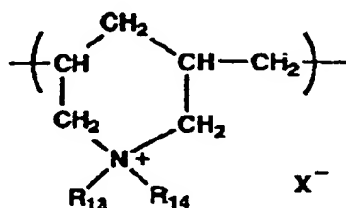
一般式(A-5)



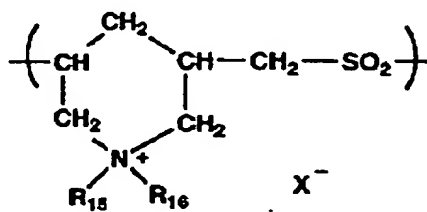
一般式(A-6)



一般式(A-7)



一般式(A-8)



【0065】一般式(A-1)において、R<sub>1</sub>は水素原子または炭素原子数1~4のアルキル基を表す。J<sub>1</sub>は2価の連結基を表し、メチレン基、置換または未置換のベンジル基または-COY-を表す。Yは炭素原子が1~20の2価の連結基であり、例えばアルキレン基、アリーレン基、-O-Y'-基、-NH-Y'-基(Y'はアルキレン基、アリーレン基、アラルキレン基等)を表す。R<sub>2</sub>は水素原子または炭素原子数1~18のアルキル基または炭素原子数7~18のアラルキル基を表す。

\*し、これらのアルキル基またはアラルキル基は置換基を有してもよい。R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>は各々、炭素原子数1~18のアルキル基または炭素原子数7~18のアラルキル基を表し、これらのアルキル基またはアラルキル基は置換基を有してもよい。X<sup>-</sup>は陰イオンを表し、例えばハロゲンイオン、アルキルスルホン酸イオン、アリールスルホン酸イオン、酢酸イオン等を表す。

【0066】一般式(A-2)においてR'は水素原子または炭素原子数1~18のアルキル基または炭素原子

13

14

数7～18のアラルキル基を表す。

【0067】一般式(A-3)及び(A-4)において、 $J_2$ 及び $J_3$ は単なる結合手または2価の連結基(アルキレン基、アリーレン基、アラルキレン基等)を表す。 $R_1$ と $X^-$ は一般式(A-1)の $R_1$ 、 $X^-$ と同義である。 $R_5 \sim R_8$ はそれぞれ独立に水素原子、またはアルキル基またはアラルキル基を表す。 $R_9$ はアルキル基またはアラルキル基を表す。

【0068】一般式(A-5)において $R_1$ と $X^-$ は一般式(A-1)の $R_1$ 、 $X^-$ と同義である。 $R_{10}$ はアルキル基を表す。

【0069】一般式(A-6)、(A-7)、(A-8)において、 $R_{11}$ 、 $R_{12}$ 、 $R_{13}$ 、 $R_{14}$ 、 $R_{15}$ 、 $R_{16}$ はそれぞれ独立に水素原子または炭素原子数1～18のアルキル基または炭素原子数7～18のアラルキル基を表し、これらのアルキル基またはアラルキル基は置換基を有していてもよい。 $X^-$ は一般式(A-1)の $X^-$ と同義である。

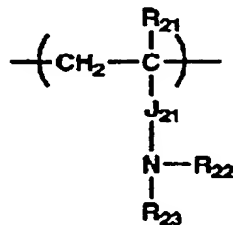
【0070】さらにこの中でも特に好ましく用いられるのは、一般式(A-1)である。

【0071】一般式(L)中、(B)は下記一般式(B-1)及びアクリルアミド、メタクリルアミド、N、N-ジメチルアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、N-ビニルピロリドンから選ばれるモノマーから誘導される繰り返し単位を表す。

【0072】

【化2】

一般式(B-1)



【0073】式中、 $R_{21}$ は水素原子または炭素原子数1

～4のアルキル基を表す。 $J_{21}$ は2価の連結基を表し、メチレン基、置換または未置換のベンジル基または $\text{---COY---}$ を表す。 $Y$ は炭素原子が1～20の2価の連結基であり、例えばアルキレン基、アリーレン基、 $\text{---O---Y'---}$ 基、 $\text{---NH---Y'---}$ 基( $Y'$ はアルキレン基、アリーレン基、アラルキレン基等)を表す。 $R_{22}$ 及び $R_{23}$ は各々、炭素原子数1～18のアルキル基または炭素原子数7～18のアラルキル基を表し、これらのアルキル基またはアラルキル基は置換基を有してもよい。

10 【0074】一般式(L)中、(C)は、(A)、(B)以外のエチレン性不飽和基を有する共重合可能なモノマーから誘導される繰り返し単位を表す。このようなモノマーとしては、例えば、スチレン及びその誘導体、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、アクリル酸、メタクリル酸、コロトン酸、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸、ビニルピロリドン、ビニルエーテル類等が挙げられ、このうちの2種以上を用いても良い。

【0075】一般式(L)中、 $x$ は10～70モル%、 $y$ は0～60モル%、 $z$ は0～70モル%を表す。但し  
20 (C)を2種以上用いる場合、 $z$ はその合計のモル%を表す。

【0076】本発明に使用する水溶性カチオン性ポリマーと親水性バインダーは重量比で0.3:1～3:1であることが好ましく、特に好ましくは0.5:1～2:1である。この比率より水溶性カチオン性ポリマーの比率が小さいと色素の耐水性、耐湿が不十分であり、この比率より大きいとインクの吸収性がわるくなり、プリント画質が低下する。

【0077】本発明に使用する水溶性カチオン性ポリマーは支持体上に設けられた少なくとも2層のインク受容層のうち、少なくとも支持体から最も離れた側の層に含有されることが必要で、さらにこれ以外の層に含有しても構わない。支持体から最も離れた側の層に含有せず、支持体に近い側の層にのみ含有する場合、色素の耐水性が不十分で、好ましくない。

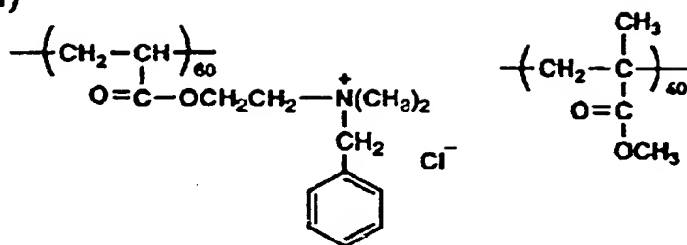
【0078】以下に本発明に使用するカチオン性ポリマーの具体例を示すが、これに限定されるものではない。

【0079】

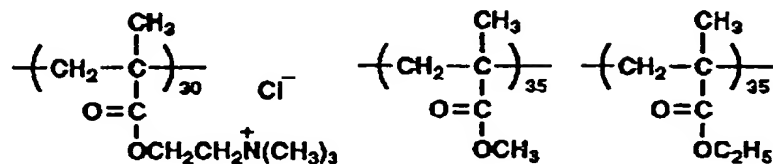
【化3】



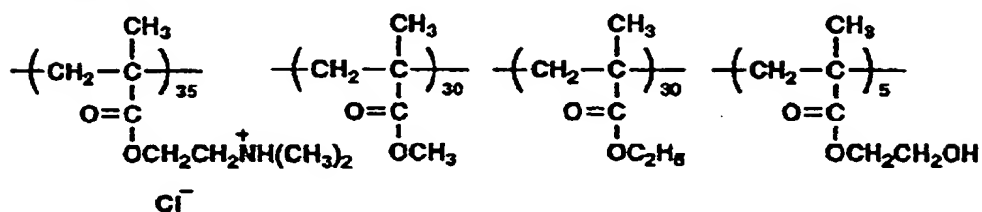
(C-1)



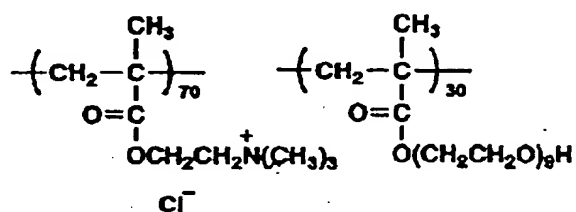
(C-2)

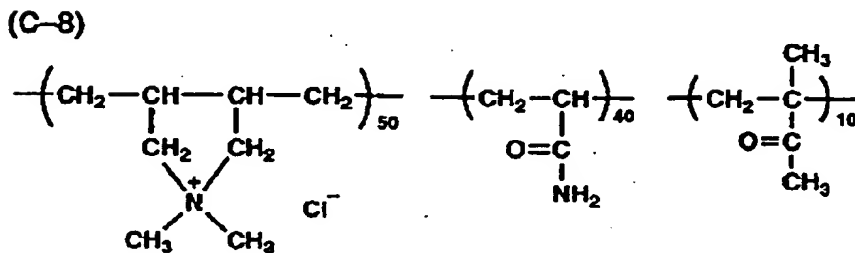
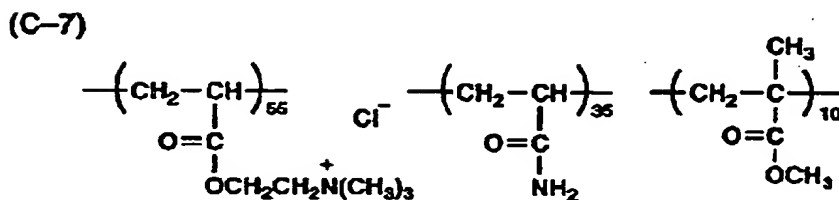
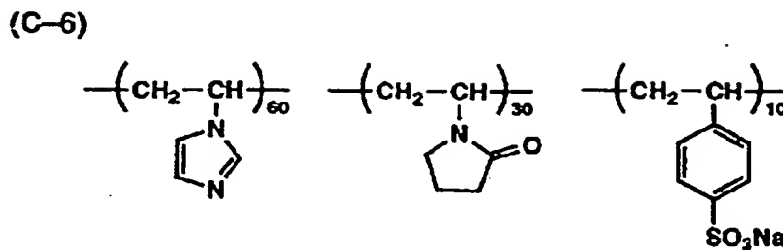
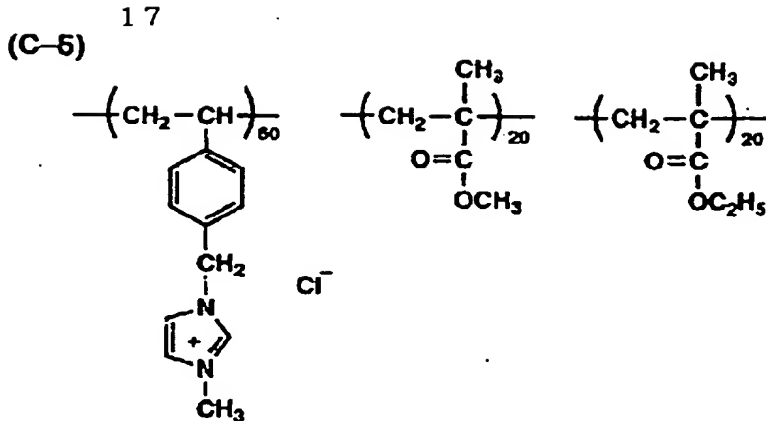


(C-3)



(C-4)





【0081】本発明のインクジェット記録用紙は、水溶性染料の耐光性を向上させる目的で退色防止剤として画像安定剤及び紫外線を吸収する化合物から選ばれる少なくとも1種を含有させることが好ましい。画像安定剤は水溶性のものを選択して塗布液に混合してもよいし、油溶性のものをオイル分散し油滴として塗布液に混合してもよい。

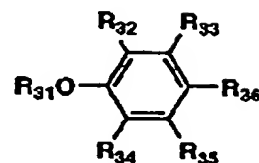
【0082】本発明に用いる画像安定剤は、例えば特開昭57-74192号、同57-87989号、同60-72785号、同61-146591号、特開平1-95091号、同3-13376号等に記載されている退色防止剤が挙げられる。

【0083】好ましい画像安定剤として、一般式(ST-I)及び(ST-II)で表される化合物が挙げられる。

【0084】

\*【化5】

一般式(ST-I)



40

【0085】式中、R<sub>31</sub>は水素原子、アルキル基、アルケニル基又はアリール基を表し、R<sub>32</sub>、R<sub>33</sub>、R<sub>34</sub>、R<sub>35</sub>及びR<sub>36</sub>は各々、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基、スルホ基又は1価の有機基を表す。

【0086】ただし、R<sub>31</sub>が水素原子の場合、R<sub>32</sub>及びR<sub>34</sub>が同時に水素原子であることはない。又、R<sub>31</sub>がアルキル基、アルケニル基又はアリール基である場合、R

\*50

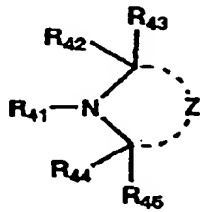
32、R<sub>33</sub>、R<sub>34</sub>、R<sub>35</sub>及びR<sub>36</sub>の少なくとも一つは、-OR<sub>37</sub> (R<sub>37</sub>はアルキル基又はアルケニル基) 又は-N (R<sub>38</sub>) R<sub>39</sub>、(R<sub>38</sub>及びR<sub>39</sub>は各々、水素原子、アルキル基又はアルケニル基) である。

【0087】R<sub>31</sub>とR<sub>32</sub>、R<sub>32</sub>とR<sub>33</sub>、R<sub>33</sub>とR<sub>36</sub>、R<sub>36</sub>とR<sub>35</sub>、R<sub>35</sub>とR<sub>34</sub>、R<sub>34</sub>とR<sub>31</sub>は各々、互いに結合して環を形成してもよい。

【0088】

【化6】

一般式(ST-II)



【0089】式中、R<sub>41</sub>は水素原子、アルキル基、アルケニル基、フェニル基、ヒドロキシル基、スルホニル基、スルフィニル基又はアシル基を表し、R<sub>42</sub>、R<sub>43</sub>、R<sub>44</sub>及びR<sub>45</sub>は各々、水素原子又はアルキル基を表す。Zは5～7員の含窒素複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。

【0090】R<sub>41</sub>とR<sub>42</sub>、R<sub>42</sub>とR<sub>43</sub>、R<sub>44</sub>とR<sub>45</sub>、R<sub>44</sub>とR<sub>41</sub>は各々、互いに結合して環を形成してもよい。

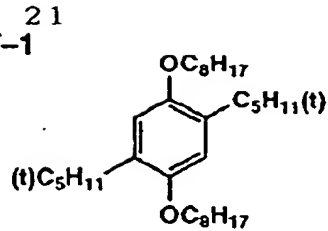
【0091】本発明に用いる特に好ましい画像安定剤の例を以下に示す。

【0092】

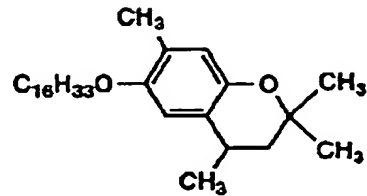
【化7】

10 例を以下に示す。

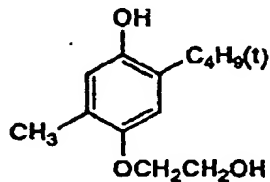
ST-1



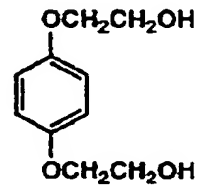
ST-2



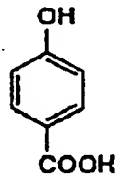
ST-3



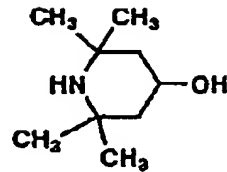
ST-4



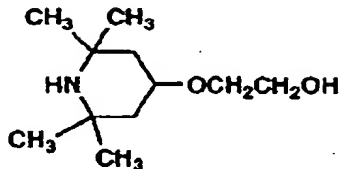
ST-5



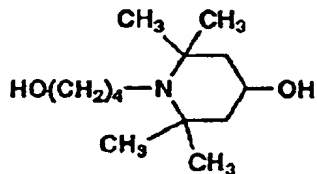
ST-6



ST-7



ST-8



【0093】本発明のインクジェット記録用紙は、水溶性染料の耐光性を向上させる目的で紫外線を吸収する化合物を含有させることができる。紫外線を吸収する化合物としては、例えば特開昭57-74193号、同57-87988号及び同62-261476号等に記載の紫外線吸収剤が挙げられる。媒染剤層に存在する水溶性染料に紫外線が到達しないようにするには、これらの紫外線吸収剤を媒染剤層よりも支持体から見て遠い層に含有させるのが効果的である。

【0094】上記、退色防止剤の使用量は0.01～5 g/m<sup>2</sup>が好ましく、0.1～2 g/m<sup>2</sup>が更に好ましい。

【0095】本発明のインクジェット記録用紙の任意の\*

40 \* インク受容性層中には、必要に応じて各種の添加剤を含有させることが出来る。例えばアニオン、カチオンまたはノニオン等の各種の公知の界面活性剤、特開昭59-42993号公報、同59-52689号公報、同62-280069号公報、同61-242871号公報および特開平4-219266号公報等に記載されている蛍光増白剤、硫酸、リン酸、クエン酸、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム等のpH調整剤、消泡剤、防腐剤、増粘剤、硬膜剤、帯電防止剤、マツト剤等の公知の各種添加剤を含有させることもできる。

【0096】高い空隙率の皮膜の脆弱性を劣化させずに得るために前記親水性バインダーが硬膜剤によって硬膜されていることが好ましい。硬膜剤は一般的には前記親

水性バインダーと反応しうる基を有する化合物あるいは親水性バインダーが有する異なる基同士を反応を促進するような化合物であり、親水性バインダーの種類に応じて適宜選択して用いられる。硬膜剤の具体例としては、例えば、エポキシ系硬膜剤（ジグリシジルエチルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1,6-ジグリシジルシクロヘキサン、N,N-ジグリシジル-4-グリシジルオキシアニリン、ソルビトールポリグリシジルエーテル等）、アルデヒド系硬膜剤（ホルムアルデヒド、グリオキサール等）、活性ハロゲン系硬膜剤、（2,4-ジクロロ-4-ヒドロキシ-1,3,5-スートリアジン等）、活性ビニル系化合物（1,3,5-トリシアクリロイル-ヘキサヒドロ-s-トリアジン、ビスビニルスルホニルメチルエーテル等）、ほう酸及びその塩、ほう砂、アルミみょうばん等が挙げられる。

【0097】特に好ましい親水性バインダーとして、ポリビニルアルコール及びその誘導体を使用する場合には、ホウ酸及びその塩から選ばれる硬膜剤である。本発明でホウ酸またはその塩としては、ホウ素原子を中心原子とする酸素酸及びその塩のことを示し、具体的にはオルトホウ酸、二ホウ酸、メタホウ酸、四ホウ酸、五ホウ酸及び八ホウ酸及びそれらの塩が含まれる。

【0098】上記硬膜剤の使用量は親水性バインダーの種類、硬膜剤の種類、無機微粒子の種類、親水性バインダーに対する比率等で変化するが、概ね親水性バインダー1g当たり1~200mg、好ましくは5~100mgである。

【0099】上記硬膜剤は空隙層を構成する塗布液を塗布する際に空隙層形成の塗布液中及びまたは空隙層に隣接するその他の層を形成する塗布液中に添加しても良く、あるいは予め硬膜剤を含有する塗布液を塗布してある支持体上に前記空隙層を形成する塗布液を塗布したりさらには空隙層を形成する硬膜剤非含有の塗布液を塗布乾燥後に硬膜剤溶液をオーバーコートする等して空隙層に硬膜剤を供給することができるが、好ましくは製造上の効率から空隙層を形成する塗布液またはこれに隣接する層の塗布液中に硬膜剤を添加して空隙層を形成すると同時に硬膜剤を供給するのが好ましい。

【0100】本発明のインクジェット記録用紙のインク吸収層の皮膜の脆弱性を改良するために各種液滴を含有することが好ましいが、そのような油滴としては、室温での水に対する溶解性が約0.01重量%以下の疎水性高沸点有機溶媒（流動パラフィン、ジオクチルフタレート、トリクレジルホスフェート、シリコンオイル等）や重合体粒子（スチレン、ブチルアクリレート、ジビニルベンゼン、ブチルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート等のモノマーを1種以上重合させた粒子）を含有させることができる。そのような油滴は、好ましくは親水性バインダーに対して10~50重量%用いる

ことができる。皮膜の脆弱性に対しては、分子量が300以下のポリオール類を含有することも好ましい。このようなポリオール類としては例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリビレングリコール、グリセリン、1,6-ヘキサジオール、1,2-シクロヘキサジオール、分子量300以下のポリエチレングリコールあるいはポリエチレングリコール等が挙げられる。

【0101】本発明のインクジェット記録用紙の支持体としては、従来インクジェット用記録用紙として公知のものを適宜使用できる。

【0102】透明支持体としては、例えば、ポリエステル系樹脂、ジアセテート系樹脂、トリアセテート系樹脂、アクリル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリイミド系樹脂、セロハン、セルロイド等の材料からなるフィルムや板、およびガラス板などを挙げられ、この中でもOHPとして使用されたときの輻射熱に耐える性質のものが好ましく、ポリエチレンテレフタレートが特に好ましい。このような透明な支持体の厚さとしては、約10~200μmが好ましい。

【0103】また、透明である必要のない場合に用いる支持体としては、例えば、一般の紙、合成紙、樹脂被覆紙、布、木材、金属等からなるシートや板、および上記の透光性支持体を公知の手段により不透明化処理したものを挙げるができるが、基紙の少なくとも一方に白色顔料等を添加したポリオレフィン樹脂被覆層を有する樹脂被覆紙（いわゆるRCペーパー）、ポリエチレンテレフタレートに白色顔料を添加してなるいわゆるホワイトベットの好ましい。支持体とインク受像層の接着強度を大きくする等の目的で、インク受容層の塗布に先立って、支持体にコロナ放電処理や下引処理等を行うことが好ましい。さらに、本発明の記録用紙は必ずしも無色である必要はなく、着色された記録用紙であってもよい。

【0104】本発明の無機微粒子を含有する層を支持体上に塗布する方法は公知の方法から適宜選択して行うことができるが、ロールコート法、ロッドバーコート法、エアナイフコート法、スプレーコート法、カーテンコート法あるいは米国特許第2681294号記載のホッパーを使用するエクストルージョンコート法等が好ましく用いられる。

【0105】また、ゼラチンやゼラチン誘導体、 $\kappa$ -カラギーナン等の様なゾルゲル変換可能な親水性バインダーを用いる場合には、特開平6-64306号公報に記載されているように支持体上に塗布後、冷却してゲル状態にした後、コールドドライ法で乾燥する方法で行っても良い。

【0106】本発明のインクジェット記録用紙を用いて画像記録する際には、水性インクを用いた記録方法が用

いられる。

【0107】本発明で言う水性インクとは、下記着色剤及び液媒体、その他の添加剤から成る記録液体である。着色剤としてはインクジェットで公知の直接染料、酸性染料、塩基性染料、反応性染料あるいは食品用色素等の水溶性染料が使用できる。

【0108】水性インクの溶媒としては、水及び水溶性の各種有機溶剤、例えば、メチルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール、イソブチルアルコール等のアルコール類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；アセトン、ジアセトンアルコール等のケトンまたはケトンアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリン、トリエタノールアミン等の多価アルコール類；エチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールメチル（又はエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類等が挙げられる。

【0109】これらの多くの水溶性有機溶剤の中でも、ジエチレングリコール、トリエタノールアミンやグリセリン等の多価アルコール類、トリエチレングリコールモノブチルエーテルの多価アルコールの低級アルキルエーテル等は好ましいものである。

【0110】その他の水性インクの添加剤としては、例えばpH調節剤、金属封鎖剤、防カビ剤、粘度調整剤、\*

\*表面張力調整剤、湿潤剤、界面活性剤、及び防錆剤、等が挙げられる。

【0111】水性インク液は記録用紙に対する濡れ性を良好にするために、20℃において、25～60 dyn/cm、好ましくは30～50 dyn/cmの範囲内の表面張力を有するのが好ましい。

【0112】本発明のインクジェット記録用紙を用いて画像記録する際のインク吐出方式は、水性インクを吐出可能なインクジェット記録方式であればよく、例えば「インクジェット記録技術動向」中村孝一編著（日本科学情報（株）、1995）p. 1～14に記載の連続噴射荷電制御方式やオンデマンド方式等の記録方式を用いることができる。しかし、これらの中でもオンデマンド方式の記録方式に適用して使用することにより、より大きな効果を得ることができる。

【0113】

【実施例】以下に本発明の実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。なお、実施例中で「%」は特に断りのない限り絶対重量%を示し、添加量は各々インクジェット記録用紙1 m<sup>2</sup>当たりの量を示す。

【0114】実施例1

100 g/m<sup>2</sup>の原紙両面をポリエチレンで被覆した紙支持体（厚さ140 μm、記録面側のポリエチレン層中に7重量%のアナターゼ型二酸化チタン含有。記録面の裏面側にバック層としてアルカリ処理ゼラチン1.2 g/m<sup>2</sup>と硬膜剤を含有する層を有する）上の記録面側に、塗布液-1と、上層として塗布液-2を各々湿潤膜厚100 μmで同時重層塗布乾燥を行い記録用紙1を得た。この皮膜の空隙容量は約25 ml/m<sup>2</sup>であった。

【0115】

〔塗布液-1〕

純水	1000 ml
平均粒径約7 nmの微粒子シリカ	150 g
平均重合度3500のポリビニルアルコール（5%水溶液）	
（ケン化度89%）	500 g
カチオン性ポリマー（表1に記載）	（表1に記載）
界面活性剤-3	1.2 g
ホウ砂（4%水溶液）	20 ml

上記液を高速ホモジナイザーで分散して白色半透明な塗布液を得た。 ※ 【0116】

〔塗布液-2〕

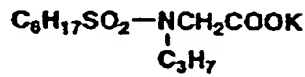
純水	1000 ml
平均粒径約7 nmの微粒子シリカ	150 g
平均重合度3500のポリビニルアルコール（5%水溶液）	
（ケン化度89%）	500 g
カチオン性ポリマー（表1に記載）	（表1に記載）
界面活性剤-1	0.70 g
界面活性剤-2	0.30 g
ホウ砂（4%水溶液）	20 ml

上記で用いた化合物の構造を以下に示す。

【0117】

【化8】

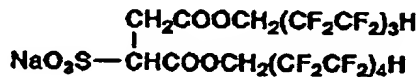
界面活性剤-1



界面活性剤-2



界面活性剤-3



\*【0118】上記液を高速ホモジナイザーで分散して白色半透明な塗布液を得た。

【0119】表1に示すように、使用するシリカの1次粒子径、水溶性カチオンポリマー、退色防止剤を添加、カチオンポリマーと全ポリビニルアルコールの重量比を変える他は記録用紙1と同様にして、記録用紙2～19を作成した。できあがった記録用紙の乾燥膜厚と空隙容量も共に表1に示した。

【0120】

10 【表1】

\* 20

記録用紙	第 1 層		第 2 層		全 層	
	シリカ1次粒子径 (nm)	カチオン性ポリマー	カチオン性ポリマー	退色防止剤	カチオン性ポリマー/PVA (重量比)	空隙容量 ml/m <sup>2</sup>
1 (本発明)	7	—	C-2	—	0.7	25.0
2 (本発明)	7	—	C-6	—	0.7	24.1
3 (本発明)	7	—	C-7	—	0.7	24.5
4 (本発明)	7	C-2*	C-2*	—	0.7	24.8
5 (本発明)	7	—	C-2	—	0.2	25.7
6 (本発明)	7	—	C-2	—	0.5	25.3
7 (本発明)	7	—	C-2	—	2	23.8
8 (本発明)	7	—	C-2	—	3	23.0
9 (本発明)	7	—	C-2	—	4	21.5
10 (本発明)	7	—	C-6	①	0.7	23.8
11 (本発明)	7	—	C-6	②	0.7	23.7
12 (本発明)	7	—	C-6	③	0.7	23.3
13 (本発明)	12	—	C-7	—	0.7	24.1
14 (本発明)	20	—	C-7	—	0.7	23.1
15 (比較例)	40	—	C-7	—	0.7	20.5
16 (本発明)	7	—	I	—	0.7	25.2
17 (比較例)	7	C-2	—	—	0.7	24.7
18 (比較例)	7	—	II	—	0.7	19.8
19 (比較例)	7	—	—	—	0.7	19.8

【0121】\*：記録用紙4は、カチオン性ポリマーを第1層と第2層に等量に分けて添加した。

※【0122】①：記録用紙10は、下記（分散物-1）※50 を40ml添加した。

【0123】②：記録用紙11は、例示化合物ST-4を10g添加した。

【0124】③：記録用紙12は、例示化合物ST-5を10g添加した。

\*

#### 溶液1

紫外線吸収剤-1	1g
ジ- <i>i</i> -デシルフタレート	1g
酢酸エチル	5ml

#### 溶液2

ゼラチン	0.5g
界面活性剤-4 (トリ- <i>i</i> -プロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム)	0.2g
純水	15ml

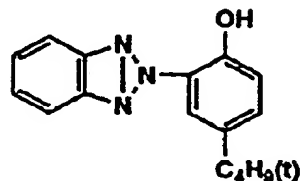
上記で用いた化合物の構造を以下に示す。

※【化9】

【0127】

※

#### 紫外線吸収剤-1



【0128】得られた各々のインクジェット記録用紙について、セイコーエプソン株式会社製インクジェットプリンターMJ-900Cを用い、評価パターンを印字し以下の項目の評価を行った。

【0129】(1) インク吸収性

イエローおよびシアンのそれぞれ最大インク量の30%になるように均一に吐出させて記録し、ベタ部の赤色反射濃度をマイクロデンストメーター（アバーチュア=200μmφ）を用いて20点測定し、その濃度のバラツキの標準偏差を求め平均反射濃度で割った値を求めた。

【0130】インク吸収性が良好な場合には画像にムラが無くこの値が小さくなるが、インク吸収性が低下するとこのお互いのインク液滴同士が記録紙上で互いにビーディングを起こしてムラになりこの値が増加する。

【0131】(2) 乾燥性

イエローとマゼンタの60%印字部を印字後5分後、記録用紙の裏面と重ね合わせ、120g/cm<sup>2</sup>の加重をかけて1分間放置、裏面へのインクの転写度合いを下記基準で目視評価した。

【0132】

◎：全く転写なし

○：僅かに転写するが、印字画像にはほとんど影響なし

×：多量のインクが転写、印字画像に影響大

(3) 耐水性

★

★印字試料を20℃の水中に10分間浸せきした後、乾燥し、マゼンタの最高濃度部分の印字画像の耐水性を残留濃度で比較した。濃度の高いものから◎○△×の4段階で評価した。

【0133】(4) 耐湿性

印字後の試料を23℃、20%RHで2週間保存後、60℃80%RHで3日間保存し各色のしみ度合いを評価した。評価は

◎：全くしみなし

○：しみ幅が約0.1mm未満（視覚的にはしみが僅かに認められる）

△：しみ幅が0.1mm～0.5mm未満（視覚的には許容不可）

×：0.5mm以上（画像として価値なし）

(5) 耐光性

マゼンタの最高濃度部分の試料をキセノンフェードメーターで20時間光照射し、照射後/照射前の反射濃度比をもとめた。

【0134】(6) 光沢度

印字面を日本電色工業株式会社製変角光沢度計（VGS-1001DP）を用いて60度光沢を測定した。

【0135】得られた結果を表2に示す。

【0136】

【表2】



31

32

記録用紙	インク吸収性	乾燥性	耐水性	耐湿性	耐光性	光沢度 (%)
1 (本発明)	0.10	○	○	○	75	57
2 (本発明)	0.10	○	○	○	70	50
3 (本発明)	0.10	○	○	○	70	51
4 (本発明)	0.10	○	◎	◎	70	55
5 (本発明)	0.08	◎	△	△	80	65
6 (本発明)	0.09	○	○	○	75	60
7 (本発明)	0.12	○	◎	○	70	50
8 (本発明)	0.13	○	◎	○	65	47
9 (本発明)	0.14	△	◎	◎	65	40
10 (本発明)	0.10	○	○	○	90	50
11 (本発明)	0.10	○	○	○	92	51
12 (本発明)	0.10	○	○	○	95	50
13 (本発明)	0.10	○	○	○	75	51
14 (本発明)	0.11	○	○	○	70	47
15 (比較例)	0.18	△	○	○	70	29
16 (本発明)	0.10	○	△	○	70	49
17 (比較例)	0.10	○	△	×	80	60
18 (比較例)	0.17	△	○	△	60	52
19 (比較例)	0.09	◎	×	×	70	65

【0137】表2から、本発明のインクジェット記録用紙は良好なインク吸収性、乾燥性、耐水性、耐湿性、耐光性、光沢度を有していることがわかる。

【0138】1次粒径の大きいシリカを用いた記録用紙15は光沢性が大きく低下し、下層のみにカチオン性ポリマーを添加した記録用紙17、水溶性でないカチオンポリマーを添加した記録用紙18、カチオン性ポリマーを添加していない記録用紙19は耐水性、耐湿性が大きく低下する。

【0139】本実施例では不透明で光沢のある紙支持体を用いた場合について説明したが、透光性のある支持体を用いることでスライドやOHP等の光学機器により記録画像をスクリーン等への投影により観察するものや、カラー印刷のポジ版を作成する際の色分解版、あるいは\*

\* 液晶等のカラーディスプレイに用いるCFM等の透過を利用する用途に好適なインクジェット記録用紙を提供することができる。

【0140】また、本発明の記録シートについて、主にインクジェット方式に用いる場合を説明してきたが、インクジェット方式以外にも水性インクを利用する各種筆記用具やペンプロッター等の記録機器による記録に好適に利用できる。

【0141】

【発明の効果】以上、本発明のインクジェット記録用紙の構成を用いれば、水性インクによる印字において、高い光沢性を維持しつつしかも良好なインク吸収性が達成出来、かつ耐水性、耐湿性、耐光性が良好な高品位の画像を形成記録することが出来る。

**JAPANESE KOKAI PATENT (A), HEI 10-193776**

Disclosure Date : July 28, 1998

Int. Class. : B 41 M 5/00  
B 05 D 5/04  
D 21 H 19/36

TITLE OF INVENTION : Inkjet Recording Paper

APPLICATION NO. AND DATE : HEI 9-1224, January 8, 1997

INVENTOR : Y. Saito

APPLICANT : Konica K.K. [000001270], Tokyo, Japan

NUMBER OF CLAIMS : 5

REQUEST FOR EXAMINATION : None

---

[Abstract]

[Object] To provide inkjet recording paper that has high ink absorbing property and can maintain high gloss in the printing work using a water-based ink, and can form and record a high quality image with excellent water resistance, humidity resistance and light resistance.

[Solution] Inkjet recording paper having a supporting member and at least two ink-accepting layers being provided thereon, where the ink-accepting layers contain silica type fine particles having an average primary particle size of no greater than 20 nm and a hydrophilic binder, and contain a water-soluble cationic polymer at least in the layer that is located remotest from the supporting member on the ink-accepting layer side.

## Claims

[Claim 1] Inkjet recording paper having a supporting member and at least two ink-accepting layers provided thereon, where the ink-accepting layers contain silica type fine particles having an average primary particle size of no greater than 20 nm and a hydrophilic binder, and contain a water-soluble cationic polymer at least in the layer that is located remotest from the supporting member on the ink-accepting layer side.

[Claim 2] The inkjet recording paper according to Claim 1, where the hydrophilic binder is at least the one selected from polyvinyl alcohol and its derivatives.

[Claim 3] The inkjet recording paper according to Claim 1 or Claim 2, where the weight ratio of the water-soluble cationic polymer and the hydrophilic binder is 0.3 : 1 ~ 3 : 1.

[Claim 4] The inkjet recording paper according to either one of Claims 1 through 3, where every ink-accepting layers contain the water-soluble cationic polymer.

[Claim 5] The inkjet recording paper according to either one of Claims 1 through 4, containing at least one compound selected from image stabilizers and UV absorbing compounds as the fade inhibitor.

## Comprehensive explanation of invention

[0001]

[Technological field of invention]

This invention relates to an inkjet recording paper that is used to record an image using water-based inks. More particularly, this invention relates to an inkjet recording paper with improved gloss, ink-absorbing property, water resistance, humidity resistance, and light resistance.

[0002]

[Prior art]

Inkjet recording is a way of recording images and characters by ejecting fine ink droplets to attach on a recording sheet such as paper, based on a variety of operating principles. It has advantages such as a relatively high speed, low noise and multicolor formation. As to blockade of nozzle and maintenance that have been the problems of this system, improvements have been made on the ink and equipment. Currently, inkjet recording system is used in various types of printers, FAX machine, computer terminals and so on.

[0003]

The recording paper that can be used in this inkjet recording system must have a high density of printed dots, clear and fresh color, ability to absorb the ink quickly without outflow of the ink or its diffusion even when two printed dots have overlapped each other, appropriate degree of diffusion of the printed dots in lateral direction, and sharp and clear edge.

[0004]

Particularly, if the rate of ink absorption is slow and two or more colored ink droplets have overlapped, the liquid droplets may repel each other on the recording paper to cause smudges, or the colors may mix in the border area, to drastically lower the image quality. Therefore, recording paper must have a high ink absorbing capacity.

[0005]

To solve these problems, numerous technologies have been proposed.

[0006]

Examples are the recording paper prepared by using a surface treating paint to wet the low size paper stock, as disclosed in Japanese Kokai Patent SHO 52-53012 (1977); recording paper prepared by providing an ink-absorbing coated layer on the surface of a supporting member, as disclosed in Japanese Kokai Patent SHO 55-5830 (1980); recording paper that contains non-glutinous silica powder as the pigment in a laminated layer, as disclosed in Japanese Kokai Patent SHO 56-157 (1981); recording paper that employs both inorganic pigment and organic pigment, as disclosed in Japanese Kokai Patent SHO 57-107878 (1982); recording paper that has two porosity distribution peaks being disclosed in Japanese Kokai Patent SHO 58-110287 (1983); recording paper made of upper and lower porous layers, as disclosed in Japanese Kokai Patent SHO 62-111782 (1987); recording papers having amorphous cracks, as disclosed in Japanese Kokai patent SHO 59-68292 (1984), Japanese Kokai Patent SHO 59-123696 (1984), and Japanese Kokai Patent SHO 60-18383 (1985); recording papers having fine powder layer, as disclosed in Japanese Kokai Patent SHO 61-135786 (1986), Japanese Kokai Patent SHO 61-148092 (1986), and Japanese Kokai Patent SHO 62-149475 (1987); recording papers containing pigment or fine silica particles having a certain properties, as disclosed in Japanese Kokai Patent SHO 63-252779 (1988), Japanese Kokai Patent HEI 1-108083 (1989), Japanese Kokai Patent HEI 2-136279 (1990), Japanese Kokai Patent HEI 3-65376 (1991), and Japanese Kokai Patent HEI 3-27976 (1991); recording papers containing fine silica particles such as colloidal silica and so on, as disclosed in Japanese Kokai Patent SHO 57-14091 (1982), Japanese Kokai Patent SHO 60-219083 (1985), Japanese Kokai Patent SHO 60-210984 (1985), Japanese Kokai Patent SHO 61-20797 (1986), Japanese Kokai Patent SHO 61-188183 (1986), Japanese Kokai Patent HEI 5-278324 (1993), Japanese Kokai Patent HEI 6-92011 (1994), Japanese Kokai Patent HEI 6-183134 (1994), Japanese Kokai Patent HEI 7-137431 (1995), and Japanese Kokai Patent HEI 7-276789 (1995); and recording papers containing hydrated alumina fine particles, as disclosed in Japanese Kokai Patent HEI 2-276671 (1990), Japanese Kokai Patent HEI 3-67684 (1991), Japanese Kokai Patent HEI 3-215082 (1991), Japanese Kokai Patent HEI 3-251488 (1991), Japanese Kokai Patent HEI 4-67986 (1992), Japanese Kokai Patent HEI 4-263983 (1992), and Japanese Kokai Patent HEI 5-16517 (1993) and so on.

[0007]

However, if the ink-accepting layer is made merely from a layer that has numerous voids to absorb or hold the ink, the ink-accepting layer with numerous voids will have numerous micro irregularities at the interface with the air or on the surface of the film.

This will scatter the light entering the ink-accepting layer or interfere with light transmission. As a result, such recording paper may have a poor gloss or become opaque.

[0008]

And, smoothness of the surface of the film may decrease due to irregularities of surface caused by presence of pigments that is used to form the voids or due to presence of secondary aggregates of the pigments, and as a result it may create a poor gloss.

[0009]

On the other hand, inkjet recording papers of the type that absorbs and holds the ink by the wetting/swelling action of the binder in the ink-absorbing layer without providing voids in the film are known also.

[0010]

For example, recording paper or films prepared by coating a hydrophilic binder such as gelatin, casein, starch, alginic acid, polyvinyl alcohol, various modified polyvinyl alcohol, polyvinyl pyrrolidone, polyethylenoxide, polypropylenoxide, carboxymethyl cellulose, hydroxyethylcellulose, dextran, pulluran and so on are known also.

[0011]

Even though ink absorbability of these recording papers may be inferior to the recording papers that have voids, they can give high gloss, optical density, and clear/fresh image, and thus they are useful for high quality image recording application.

[0012]

Unlike the color printing paper where the pigment molecules are dispersed as fine particles in high concentration in oily medium, the pigment molecule exist individually in the binder or in the void in the above-described inkjet recording papers that are suitable for water-soluble ink. As a result, they have flaws such that the image may diffuse or flow when water droplets fall on the recording surface or when the recorded print is stored under a high humidity condition for a lengthy period of time.

[0013]

To improve water resistance or humidity resistance of the pigment, various methods have been proposed to immobilize the pigment in the binder. Particularly effective is the method by which a polymer having tertiary or quaternary nitrogen atom is added as a homogeneous aqueous solution or as a fine latex particle.

[0014]

For example, Japanese Kokai Patent SHO 57-36692 (1982) discloses an inkjet recording paper prepared by coating a coating fluid that contains gelatin as a part of the binder and contains also a basic mordant on a paper stock or polyethylene terephthalate film supporting member that serves as the ink-accepting layer.

[0015]

Japanese Kokai Patent SHO 53-49113 (1988) discloses a water-based ink recording paper prepared by impregnating polyethylenimine in the paper.

[0016]

Japanese Kokai Patent SHO 58-24492 (1983) discloses a recording material that contains an electrolyte polymer having cationic or anionic group.

[0017]

Japanese Kokai Patent SHO 63-224988 (1988) discloses a recording material that contains primary or tertiary amine or quaternary ammonium salt in the ink-accepting layer, and the pH of the ink-holding layer is 2 ~ 8.

[0018]

Japanese Kokai Patent SHO 63-307979 (1988) discloses an inkjet recording paper that contains a layer that has a hydrophilic polymer mordant having tertiary or quaternary nitrogen atom and a polymer having hydrophilic group.

[0019]

Japanese Kokai Patent SHO 59-198186 (1984) and Japanese Kokai Patent SHO 59-198188 (1984) discloses recording materials that contain polyethylenimine organic base in the substrate or in the coated layer on the substrate.

[0020]

Japanese Kokai Patent SHO 60-46288 (1985) discloses an inkjet recording method that employs a recording material containing polyamine and an ink containing a certain dye.

[0021]

Japanese Kokai Patent SHO 61-61887 (1986), Japanese Kokai Patent SHO 61-71581 (1986), Japanese Kokai Patent SHO 61-252189 (1986) and Japanese Kokai Patent SHO 62-174184 (1987) disclose inkjet recording papers that contain polyallylamine.

[0022]

Japanese Kokai Patent SHO 61-172786 (1986) discloses an inkjet recording material that contains a polymer having intermolecular hydrogen bonds (gelatin, polyethylenimine, etc.) and a polymer that does not have a hydrogen bonding group among molecules (polyethyleneglycol, polyvinyl pyrrolidone, etc.).

[0023]

Japanese Kokai Patent SHO 63-162275 (1988) discloses an inkjet recording paper prepared by coating or impregnating a cationic polymer and a cationic surface active agent on the supporting member.

[0024]

Japanese Kokai Patent HEI 6-143798 (1994) discloses a recording paper prepared by providing a dye immobilizing layer that contains a quaternary ammonium salt polymer

and cation-modified polyvinyl alcohol as its major components on a plastic supporting member, and then providing a dye-transmitting/ink-absorbing layer thereon.

[0025]

And, addition of a polymer or a compound having tertiary or quaternary nitrogen atom in the ink-accepting layer has been described in Japanese Kokai Patent SHO 59-20696 (1984), Japanese Kokai Patent SHO 59-33176 (1984), Japanese Kokai Patent SHO 59-33177 (1984), Japanese Kokai Patent SHO 59-96987 (1984), Japanese Kokai Patent SHO 59-155088 (1984), Japanese Kokai Patent SHO 60-11389 (1985), Japanese Kokai Patent SHO 60-49990 (1985), Japanese Kokai Patent SHO 60-83882 (1985), Japanese Kokai Patent SHO 60-109894 (1995), Japanese Kokai Patent SHO 61-277484 (1986), Japanese Kokai Patent SHO 61-293886 (1986), Japanese Kokai Patent SHO 62-19483 (1987), Japanese Kokai Patent SHO 62-198493 (1987), Japanese Kokai Patent SHO 63-49478 (1988), Japanese Kokai Patent SHO 63-115780 (1988), Japanese Kokai Patent SHO 63-203896 (1988), Japanese Kokai Patent SHO 63-274583 (1988), Japanese Kokai Patent SHO 63-280681 (1988), Japanese Kokai Patent SHO 63-260477 (1988), Japanese Kokai Patent HEI 1-9776 (1989), Japanese Kokai Patent HEI 1-20188 (1989), Japanese Kokai Patent HEI 1-24784 (1989), Japanese Kokai Patent HEI 1-40371 (1989), Japanese Kokai Patent HEI 3-133686 (1991), Japanese Kokai Patent HEI 6-234268 (1994), and Japanese Kokai Patent HEI 7-125411 (1995), and so on.

[0026]

However, even though these conventional methods may be able to improve water resistance of the pigment, but its light resistance tends to decrease in majority of cases.

[0027]

And, certain types of polymers have high cost, or have a poor miscibility with the binder. Thus, they may not be coated well or only a small amount can be used.

[0028]

A recording sheet in which a film-forming waterproofing agent is added in the ink-absorbing layer made of a binder and filler and an agent to immobilize the ink dye is localized on the surface and/or in the interior of the surface layer of the ink-absorbing layer, and the method of its preparation are described in Japanese Kokai Patent HEI 7-125412 (1995). Its characteristic is to coat the surface of the ink-absorbing layer with a dye-immobilizing agent that can not be added in the ink-absorbing layer. However, it has a high cost because coating process has to be run twice.

[0029]

In the Japanese Kokai Patent HEI 5-124329 (1993), an anionic layer made of the pigment and water-soluble binder layer is provided on the cationic polymer layer. In the Japanese Kokai Patent HEI 5-131742 (1993), ink-absorbing layers are laminated sequentially on the dye immobilizing layer that contains quaternary ammonium salt polymer as its major component. And, Japanese Kokai Patent HEI 7-242056 (1995) describes a recording paper wherein the quaternary ammonium salt water-soluble polymer containing/absorbing layer is provided with silica fine particles and certain

amount of water-soluble/alcohol-insoluble polymer-containing layer. However, they do not have enough ink absorbability and resistance of pigment against water.

[0030]

[Problems to be solved by invention]

This invention was made in view of the above-described situation, and the object of this invention is to provide an inkjet recording paper that has high ink-absorbability and can still maintain high gloss in the printing work using water-based ink, and can form a high quality image with outstanding water resistance, humidity resistance, and light resistance.

[0031]

[Means to solve the problems]

Above-said objects of this invention can be reached by the following constitution.

[0032]

(1) An inkjet recording paper having a supporting member and at least two ink-accepting layers, where the ink-accepting layers contain silica type fine particles having an average primary particle size of no greater than 20 nm and a hydrophilic binder, and contain a water-soluble cationic polymer in at least the layer that is located remotest from the supporting member on the ink-accepting layer side.

[0033]

(2) The inkjet recording paper according to (1), where the hydrophilic binder is at least the one selected from polyvinyl alcohol and its derivatives.

[0034]

(3) The inkjet recording paper according to (1) or (2), where the weight ratio of the water-soluble cationic polymer and the hydrophilic binder is 0.3 : 1 ~ 3 : 1.

[0035]

(4) The inkjet recording paper according to either one of the (1) ~ (3), where every ink-accepting layers contain the water-soluble cationic polymer.

[0036]

(5) The inkjet recording paper according to either one of the (1) ~ (4), containing at least a compound selected from UV-absorbing compounds and image stabilizers as the fade inhibitor.

[0037]

This invention is explained comprehensively in the following.

[0038]

Due to presence of voids formed by the hydrophilic binder and silica type fine particles, the inkjet recording paper of this invention has a high ink absorbing property.



[0039]

Generally, following methods are conceivable as the typical method to form voids by using solid fine particles and hydrophilic binder.

[0040]

(1) A method by which a coating fluid containing porous solid fine particles and hydrophilic binder are coated on a supporting member, to create voids (or pores) among particles or porous fine particles.

(2) A method by which a coating fluid containing hydrophilic binder and fine solid particles having equal to or more volume than the hydrophilic binder (preferably 10 times the volume) are coated on a supporting member, to create voids (or pores) among the fine solid particles.

(3) A method by which fine solid particles having an average particle size of about 0.1  $\mu\text{m}$  or smaller are aggregated during preparation of the coating fluid or during formation of the film to form secondary particles or tertiary structure, to create voids (or pores).

[0041]

Generally, the method (1) can create excellent ink absorbability, and was used widely in coated paper. However, since the fine solid porous particles, as represented by the synthetic amorphous silica, are large particles having a micron order particle size formed by secondary aggregation in majority of cases, it has been difficult to create sufficient gloss merely with the void layer obtained by this method.

[0042]

The method (2), even though it can give excellent ink absorbing property, tends to give a weak film because the amount of fine solid particles is higher than the amount of hydrophilic binder. Thus, when a non-absorbing supporting member such as plastic film, etc. was used, it tended to cause problems such as crack formation in the absorbing layer or falloff of powder.

[0043]

Preferred embodiment of this invention is the method (3). With this method, a soft aggregated state is created by the fine solid particles, to form a network structure in the film. Preferably, it is formed by mutually aggregating the ultrafine primary particles that are dispersed in the aqueous solution of hydrophilic polymer so that the points of contacts are relatively limited. Such a soft aggregated state includes a state that those which have been aggregated linearly or in branched fashion are dispersed in the aqueous solution, or in a state that the aggregates are coagulated each other and form a tertiary network structure in the aqueous solution. In either case, fine structure can be formed in the formed film after coating this aqueous solution on the supporting member and then drying the coated material.

[0044]

Fine voids (pores) in the thus-obtained film is of the size, ranging from the size of the primary particles to several times the size of the primary particles, and thus it is characteristically a minute void (pore).

[0045]

Following method can be used to form such a soft aggregated state. For example, a very small amount of hydrophilic polymer is added in the aqueous solution that contains the hydrophilic polymer whose primary particles can not aggregate mutually easily and thus can exist in stable fashion in such a way to accelerate aggregation of the particles, to cause slight aggregation. Or, such soft aggregated state can be created in an aqueous solution that contains the water-soluble polymer that can form a weak bond with the surface of the primary particles.

[0046]

In the present invention, the latter method is preferred because the number of voids can be controlled relatively easily, the voids can be formed stably, and more voids can be created compared to the amount of fine particles being used. Furthermore, it can create a film having a better gloss. For this purpose, therefore, silica fine particles having a primary particle size (average primary particle size) of 20 nm or smaller are used.

[0047]

Examples of the hydrophilic binder to be used in the inkjet recording paper of this invention are gelatin or gelatin derivatives, polyvinylpyrrolidone (an average molecular weight of about 200,000 or greater is preferred), pullulan, polyvinyl alcohol or its derivatives (an average molecular weight of about 20,000 or greater is preferred), polyethyleneglycol (an average molecular weight of 100,000 or greater is preferred), carboxymethylcellulose, hydroxyethylcellulose, dextran, dextrin, polyacrylic acid and its salts, acrylamide type polymers, agar-agar, *k*-carrageenin,  $\lambda$ -carrageenin, *v*-carrageenin, xanthene gum, locust bean gum, alginic acid, gum arabic, pullulan, polyalkylenoxide type copolymerizable polymers described in Japanese Kokai Patent HEI 7-195826 (1995) and Japanese Kokai Patent HEI 7-9757 (1995), water-soluble polyvinyl butyral, or homopolymers of the vinyl monomers having carboxyl group or sulfonyl group or the copolymers having the repeating units of such vinyl monomers described in Japanese Kokai patent SHO 62-245260 (1987), and so on. These hydrophilic binders may be used alone or as a mixture of two or more.

[0048]

Preferred method for preparation of the inkjet recording paper of this invention is to use polyvinyl alcohol or modified polyvinyl alcohol as the hydrophilic binder for the fine silica particles having an average primary particle size of 20 nm or smaller. In this case, the silanol group on the surface of the fine silica particles and the hydroxyl group of the vinyl alcohol undergo hydrogen bonding, to form the soft aggregates in a favorable manner.

[0049]

The most desirable fine silica particles have a particle size of 6 ~ 15 nm. And, the particles size of the secondary particles formed by aggregating such primary particles is 20 ~ 200 nm, preferably 30 ~ 100 nm or thereabout.

[0050]

Fine silica particles synthesized by the synthetic method (normally called "vapor phase process") described, for example, in Japanese Kokai Patent SHO 60-204390 (1985), are used preferably as such fine silica particles. And, the surface of this fine silica particle may be modified with a silane coupler, or it may be treated with Al, Ca, Mg or Ba.

[0051]

Hydrophilic binder that is used favorably in this invention is polyvinyl alcohol or its derivatives. "Polyvinyl alcohol or its derivatives" means a completely or partially saponified polyvinyl alcohols or cation-modified polyvinyl alcohols. Among the polyvinyl alcohols, particularly desirable ones are the partially saponified polyvinyl alcohols (degree of saponification = 80 or higher) or the completely saponified polyvinyl alcohols. To improve the strength of the film, polyvinyl alcohols having an average degree of polymerization of 500 ~ 3,500, preferably 1,000 ~ 3,500 are used.

[0052]

And, the cation-modified polyvinyl alcohol is the polyvinyl alcohols described, for example, in Japanese Kokai Patent SHO 61-10483 (1986), that have primary, secondary or tertiary amino group or quaternary ammonium group in the main chain or side chain of the polyvinyl alcohol.

[0053]

Degree of polymerization of the polyvinyl alcohol that is used favorably as the hydrophilic binder in this method is 1,000 or higher, preferably 1,500 or higher. With such polyvinyl alcohol, crack formation in the film can be prevented.

[0054]

Ratio of the polyvinyl alcohol and the silica is roughly 1 : 10 ~ 1 : 1, preferably 1 : 7 ~ 1 : 2.

[0055]

A method for forming a film containing the soft aggregates by using polyvinyl alcohol and fine silica particles is explained briefly in the following.

[0056]

A silica (roughly 5 - 15%) dispersion is added slowly, with vigorous agitation, in the aqueous polyvinyl alcohol (roughly 5 - 15%) solution which is kept at pH = 6 ~ 8 and temperature = about 40°C. After the addition, it is dispersed using an ultrasonic disperser or a high speed homogenizer. In order to prepare a homogeneous coating fluid in this case, various surface active agents or water-miscible organic solvent such as methanol or acetone may be used, if necessary. After adding these additives, viscosity is regulated to

a target level, and the coating fluid is coated on a supporting member and dried by a known method, to obtain a film having the pores.

[0057]

Other hydrophilic binder may be included in the void layer. The total weight of the hydrophilic binder is no more than 20 weight %, with respect to the polyvinyl alcohol or its derivative.

[0058]

Various inorganic or organic fine solid particles known in the conventional inkjet recording paper can be used as the fine solid particles in the ink-absorbing layer of the inkjet recording paper of this invention, as long as it does not ruin the effect of this invention. Examples of the inorganic fine particles are white-colored inorganic pigments such as light calcium carbonate, heavy calcium carbonate, magnesium carbonate, kaolin, clay, talc, calcium sulfate, barium sulfate, titanium dioxide, zinc oxide, zinc hydroxide, zinc sulfide, zinc carbonate, hydrotalcite, aluminum silicate, kieselghur, calcium silicate, magnesium silicate, synthetic amorphous silica, vapor phase process silica, colloidal silica, alumina, colloidal alumina, pseudobehmite, aluminum hydroxide, Litopon, zeolite, and magnesium hydroxide and so on.

[0059]

And, examples of organic fine particles are polystyrenes, polyacrylate esters, polymethacrylate esters, polyacrylamides, polyethylenes, polypropylenes, polyvinyl chlorides, polyvinylidenechlorides, its copolymers, urea resins, and melamine resins and so on.

[0060]

In the inkjet recording paper of this invention, a water-soluble cationic polymer is used to improve the ink absorbing property and also the water resistance and humidity resistance of the pigment.

[0061]

For example, the method of adding the fine latex particles of the polymer having tertiary or quaternary nitrogen atom described, for example, in Japanese Kokai Patent SHO 57-36692 (1982), is not desirable because it may ruin the ink absorbing property. Even though the reason is not clearly known, perhaps the latex particles prevent formation of voids by the hydrophilic binder and silica type fine particles. Polyethylenimine, and polymers having primary, secondary or tertiary amine group or quaternary ammonium base described in Japanese Kokai Patent SHO 59-20696 (1984), Japanese Kokai Patent SHO 59-33176 (1984), Japanese Kokai Patent SHO 59-33177 (1984), Japanese Kokai Patent SHO 59-155088 (1984), Japanese Kokai Patent SHO 60-11389 (1985), Japanese Kokai Patent SHO 60-49990 (1985), Japanese Kokai Patent SHO 60-83882 (1985), Japanese Kokai Patent SHO 60-109894 (1985), Japanese Kokai Patent SHO 62-198493 (1987), Japanese Kokai Patent SHO 63-49478 (1988), Japanese Kokai Patent SHO 63-115780 (1988), Japanese Kokai Patent SHO 63-280681 (1988), Japanese Kokai Patent HEI 1-40371 (1989), Japanese Kokai Patent HEI 6-234268 (1994), and

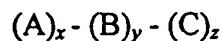
Japanese Kokai Patent HEI 7-125411 (1995), and so on can be used favorably as the water-soluble cationic polymer in this invention.

[0062]

Among these polymers, particularly preferred water-soluble polymers are represented by the following general formula.

[0063]

General formula (L)

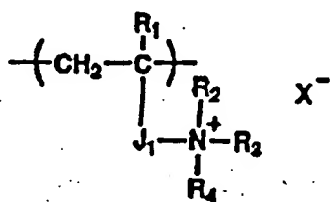


In the general formula (L), A is represented by the following general formula (A-1) ~ (A-8).

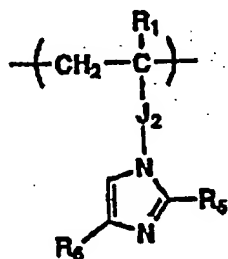
[0064]

[Chemical formula 1]

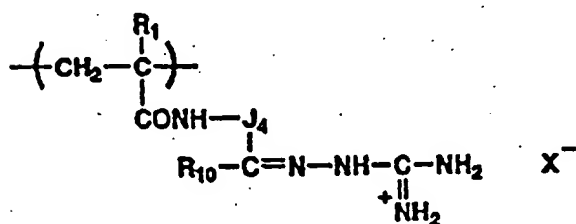
General formula (A-1)



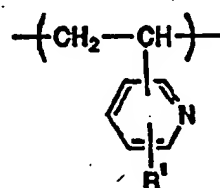
General formula (A-3)



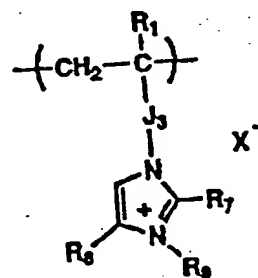
General formula (A-5)



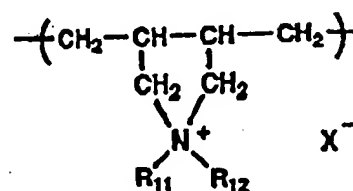
General formula (A-2)



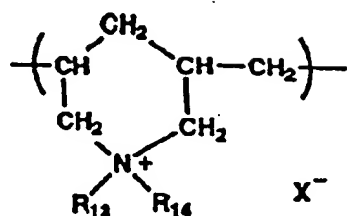
General formula (A-4)



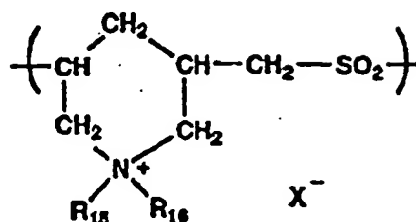
General formula (A-6)



General formula (A-7)



General formula (A-8)



[0065]

In the general formula (A-1), R<sub>1</sub> represents a hydrogen atom or a C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> alkyl group. J<sub>1</sub> represents a divalent linking group, such as methylene group, substituted or unsubstituted benzyl group, or -COY- group. Y is a divalent linking group having 1 ~ 20 carbons, such as alkylene group, arylene group, -O-Y'- group, -NH-Y'- group (Y' is alkylene group, arylene group, aralkylene group, etc.). R<sub>2</sub> represents C<sub>1</sub> ~ C<sub>18</sub> alkyl group or C<sub>7</sub> ~ C<sub>18</sub> aralkyl group, and these alkyl groups or aralkyl groups may contain a substituting group(s). R<sub>3</sub> and R<sub>4</sub> represent, respectively, C<sub>1</sub> ~ C<sub>18</sub> alkyl group or C<sub>7</sub> ~ C<sub>18</sub> aralkyl group, and these alkyl groups or aralkyl groups may contain a substituting group. X<sup>-</sup> represents an anion, such as halide ion, alkylsulfonate ion, arylsulfonate ion, or acetate ion and so on.

[0066]

In the general formula (A-2), R' represents a hydrogen atom or a C<sub>1</sub> - C<sub>18</sub> alkyl group or a C<sub>7</sub> ~ C<sub>18</sub> aralkyl group.

[0067]

In the general formula (A-3) and (A-4), J<sub>2</sub> and J<sub>3</sub> represent a simple bond or divalent linking group (alkylene group, arylene group, aralkylene group, etc.). R<sub>1</sub> and X<sup>-</sup> are identical to the R<sub>1</sub> and X<sup>-</sup> shown in the general formula (A-1). R<sub>5</sub> ~ R<sub>8</sub> represent, respectively, a hydrogen atom, alkyl group or aralkyl group. And, R<sub>9</sub> represents an alkyl group or an aralkyl group.

[0068]

In the general formula (A-5), R<sub>1</sub> and X<sup>-</sup> have the same meaning as the R<sub>1</sub> and X<sup>-</sup> shown in the general formula (A-1). And, R<sub>10</sub> represents an alkyl group.

[0069]

In the general formula (A-6), (A-7) and (A-8), R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub>, R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub>, and R<sub>16</sub> represent, respectively and independently, a hydrogen atom, C<sub>1</sub> ~ C<sub>18</sub> alkyl group or C<sub>7</sub> ~ C<sub>18</sub> aralkyl group, and these alkyl groups or aralkyl groups may contain a substituting group. X<sup>-</sup> has the same meaning as the X<sup>-</sup> shown in the general formula (A-1).

[0070]

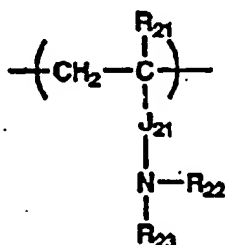
Among them, particularly favorable example is the general formula (A-1).

[0071]

In the general formula (L), (B) represents the following general formula (B-1), or the repeating unit derived from the monomer selected from acrylamide, methacrylamide, N,N-dimethyl acrylamide, N-isopropyl acrylamide, diacetone acrylamide, 2-hydroxyethyl (meth)acrylates, 2-hydroxypropyl (meth)acrylates, and N-vinyl pyrrolidone.

[0072]

General formula (B-1)



[0073]

In the general formula (B-1), R<sub>21</sub> represents a hydrogen atom or C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> alkyl group. J<sub>21</sub> represents a divalent linking group, such as methylene group, substituted or unsubstituted benzyl group or -COY- group. Y is a C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub> divalent linking group, such as alkylene group, arylene group, -O-Y'- group, or -NH-Y'- group (Y' is an alkylene group, arylene group, aralkylene group, etc.). R<sub>22</sub> and R<sub>23</sub> represent, respectively, a C<sub>1</sub> ~ C<sub>18</sub> alkyl group or C<sub>7</sub> ~ C<sub>18</sub> aralkyl group, and these alkyl groups or aralkyl groups may contain a substituting group.

[0074]

In the general formula (L), (C) represents a repeating unit derived from the copolymerizable monomers having ethylenic unsaturated group, other than (A) and (B). Examples of such monomers are styrene and its derivatives, acrylate ester, methacrylate esters, acrylic acid, methacrylic acid, crotonic acid, maleic acid, itaconic acid, fumaric acid, vinyl pyrrolidone, and vinyl ethers, and two or more such monomers may be used.

[0075]

In the general formula (L), x represents 10 ~ 70 mol %, and y represents 0 - 70 mol %. However, if two or more (C) are used, z represents the total mol %.

[0076]

Weight ratio of the water-soluble cationic polymer and the hydrophilic binder to be used in this invention is 0.3 : 1 ~ 3 : 1, preferably 0.5 : 1 ~ : 1. If the proportion of the water-soluble cationic polymer is smaller than this ratio, the pigment may have insufficient water resistance and humidity resistance. On the other hand, if it is higher than this ratio, ink absorbing property will be poor, and quality of the print will drop.

[0077]

In the at least two ink-accepting layers being provided on the supporting member, the water-soluble cationic polymer to be used in this invention must be contained in the layer that is located on the side farther away from the supporting member. And, it may be contained in the other layer. If the water-soluble cationic polymer is not contained in the layer located on the side farther away from the supporting member but instead is contained only in the layer that is located on the nearest side to the supporting member, the pigment will show insufficient water resistance, which is not desirable.

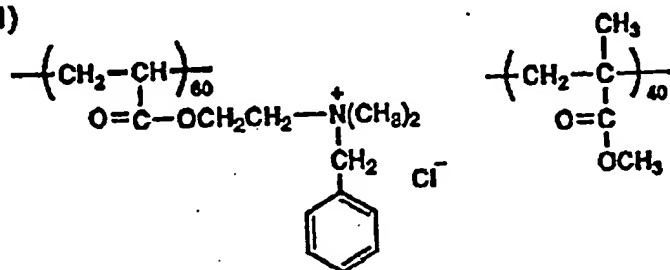
[0078]

Examples of the cationic polymers to be used in this invention are illustrated in the following, but this invention is not limited to these examples.

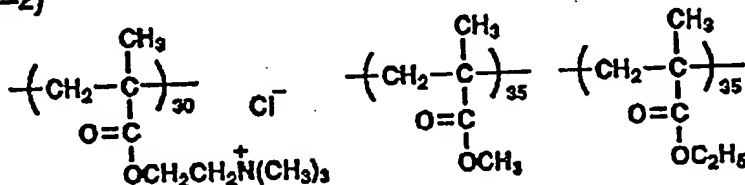
[0079]

[Chemical formula 3]

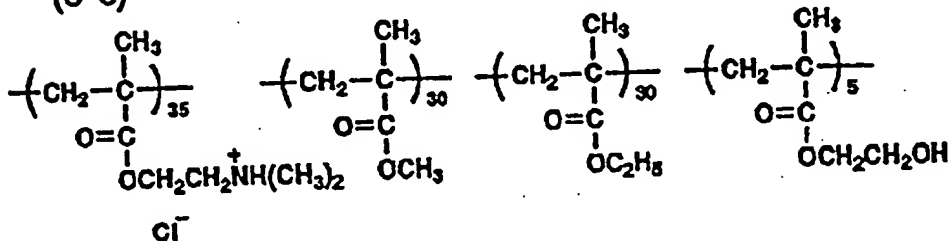
(C-1)



(C-2)



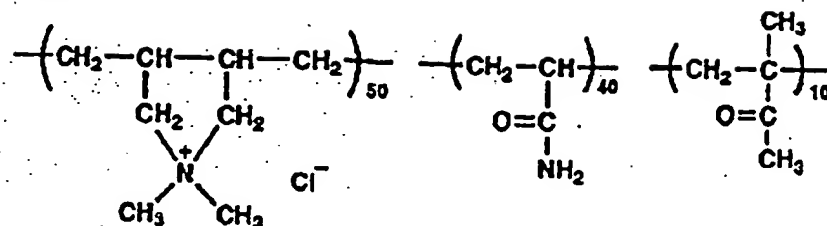
(C-3)







(C-8)



[0081]

To improve light resistance of the water-soluble dyes, the inkjet recording paper of this invention contains, preferably, at least one kind of compound selected from image stabilizers and UV-absorbing compounds, as the fade inhibitor. The image stabilizer may be selected from those which are soluble in water and such image stabilizer may be mixed with the coating fluid. Or, an oil-soluble image stabilizer may be dispersed in oil, and it may be mixed as oil droplets in the coating fluid.

[0082]

Fade inhibitors described, for example, in Japanese Kokai Patent SHO 57-74192 (1982), Japanese Kokai Patent SHO 57-87989 (1982), Japanese Kokai Patent SHO 60-72785 (1985), Japanese Kokai Patent SHO 61-146591 (1986), Japanese Kokai Patent HEI 1-95091 (1989), and Japanese Kokai Patent HEI 3-13376 (1991) can be mentioned as the image stabilizer to be used in this invention.

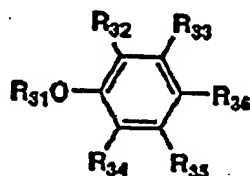
[0083]

Compounds represented by the general formula (ST-I) and (ST-II) can be mentioned as the favorable examples of image stabilizer.

[0084]

[Chemical formula 5]

General formula (ST-I)



[0085]

In the general formula (ST-I), R<sub>31</sub> represents a hydrogen atom, alkyl group, alkenyl group or aryl group, and R<sub>32</sub>, R<sub>33</sub>, R<sub>34</sub>, R<sub>35</sub>, and R<sub>36</sub> represent, respectively, a hydrogen atom, halogen atom, cyano group, nitro group, hydroxyl group, sulfo group or a monovalent organic group.

[0086]

However, if  $R_{31}$  is a hydrogen atom,  $R_{32}$  and  $R_{34}$  can not be a hydrogen atom at the same time. And, if  $R_{31}$  is an alkyl group, alkenyl group or an aryl group, at least one of the  $R_{32}$ ,  $R_{33}$ ,  $R_{34}$ ,  $R_{35}$ , and  $R_{36}$  is -OR<sub>37</sub> group ( $R_{37}$  is an alkyl group or alkenyl group) or a -N( $R_{38}$ ) $R_{39}$  group ( $R_{38}$  and  $R_{39}$  are, respectively, a hydrogen atom, alkyl group or alkenyl group).

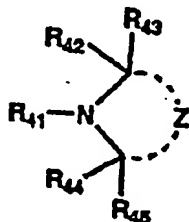
[0087]

$R_{31}$  and  $R_{32}$ ,  $R_{32}$  and  $R_{33}$ ,  $R_{33}$  and  $R_{36}$ ,  $R_{36}$  and  $R_{35}$ ,  $R_{35}$  and  $R_{34}$ , and  $R_{34}$  and  $R_{31}$ , respectively, may bind together to form a ring.

[0088]

[Chemical formula 6]

General formula (ST-II)



[0089]

In the general formula (ST-II),  $R_{41}$  represents a hydrogen atom, alkyl group, alkenyl group, phenyl group, hydroxyl group, sulfonyl group, sulfinyl group or acyl group, and  $R_{42}$ ,  $R_{43}$ ,  $R_{44}$ , and  $R_{45}$  represent, respectively, a hydrogen atom or an alkyl group. Z represents a nonmetallic atom group that is required to form a 5 ~7 member nitrogen-containing heterocyclic ring.

[0090]

$R_{41}$  and  $R_{42}$ ,  $R_{42}$  and  $R_{43}$ ,  $R_{44}$  and  $R_{45}$ , and  $R_{44}$  and  $R_{41}$ , respectively, may link together to form a ring.

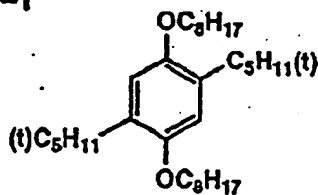
[0091]

Examples of the particularly preferred image stabilizers to be used in this invention are shown in the following.

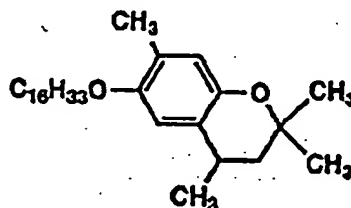
[0092]

[Chemical formula 7]

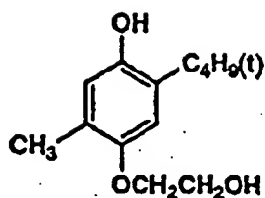
ST-1



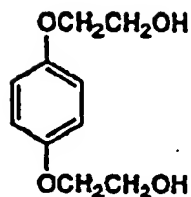
ST-2



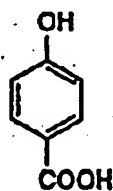
ST-3



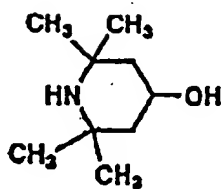
ST-4



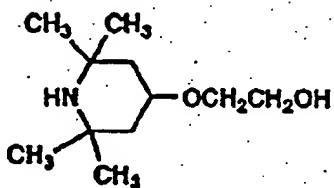
ST-5



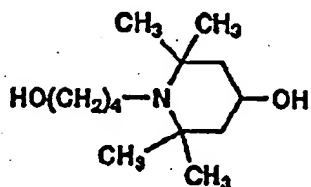
ST-6



ST-7



ST-8



[0093]

To improve the light resistance of the water-soluble dyes, the inkjet recording paper of this invention may contain an UV-absorbing compound. UV-absorbing agents described in Japanese Kokai Patent SHO 57-74193 (1982), Japanese Kokai Patent SHO 57-87988 (1982), and Japanese Kokai Patent SHO 62-261476 (1987), for example, can be mentioned as the examples of the UV-absorbing compounds. To prevent UV light from reaching the water-soluble dyes existing in the mordant layer, it will be effective to contain these UV-absorbing agent in the layer that is located farther away from the mordant layer, as viewed from the supporting member side.

[0094]

The amount of fade inhibitor to be used is  $0.01 \sim 5 \text{ g/m}^2$ , preferably  $0.1 \sim 2 \text{ g/m}^2$ .

[0095]

Various additives, if necessary, may be included in any ink-accepting layers of the inkjet recording paper of this invention. For example, various known surface active agents such as anionic, cationic or nonionic surface active agents; fluorescent whiteners described in Japanese Kokai patent SHO 59-42993 (1984), Japanese Kokai Patent SHO 59-52689 (1984), Japanese Kokai Patent SHO 62-280069 (1987), Japanese Kokai Patent SHO 61-242871 (1986), and Japanese Kokai Patent HEI 4-219266 (1992); pH regulator such as sulfuric acid, phosphoric acid, citric acid, sodium hydroxide, potassium hydroxide or potassium carbonate; antifoam; preservatives; tackifying agent; film curing agent; antistatics; and/or matting agent may be included.

[0096]

To obtain a film having high porosity without weakening its strength, it is desirable to cure the hydrophilic binder in the film with a film curing agent. Normally, the film curing agent is a compound that has a group that can react with the hydrophilic binder or a compound that can enhance the reaction of the different groups in the hydrophilic binder. It can be selected and used appropriately, based on the type of hydrophilic binder. Examples of the film curing agent are epoxy type film curing agents (diglycidylether, ethyleneglycol diglycidyl ether, 1,4-butanediol diglycidyl ether, 1,6-diglycidyl cyclohexane, N,N-diglycidyl-4-glycidyloxy aniline, sorbitol polyglycidyl ether, etc.), aldehyde type film curing agents (formaldehyde, glyoxal, etc.), active hydrogen type film curing agents (2,4-dichloro-4-hydroxy-1,3,5-s-triazine, etc.), active vinyl type compounds (1,3,5-TRIS-acryloyl-hexahydro-s-triazine, BIS-vinylsulfonyl methyl ether, etc.), boric acid and its salts, borax, aluminum alum and so on.

[0097]

If polyvinyl alcohol or its derivative is used, particularly preferred hydrophilic binder is the film curing agent selected from boric acid and its salts. The boric acid or its salts to be used in this invention represents an oxygen acid that contains boron atom as its center atom, and its salts, and examples are orthoboric acid, diboric acid, metaboric acid, tetraboric acid, pentaboric acid and octaboric acid and their salts.

[0098]

Amount of the film curing agent to be used may change with the type of hydrophilic binder, type of film curing agent, type of fine inorganic particles, and ratio with respect to the hydrophilic binder, but normally it is  $1 \sim 200 \text{ mg}$ , preferably  $5 \sim 100 \text{ mg}$  per g of the hydrophilic binder.

[0099]

The film curing agent may be added in the coating fluid for formation of the void layer or the coating fluid for formation of other layers that are located next to the void layer. Or, the coating fluid to form the void layer may be coated on the supporting member that has been coated with a coating fluid that contains the film curing agent. Or, after coating

and drying the coating fluid that does not contain the film curing agent to form the void layer, the solution of film curing agent may be coated over that layer, to feed the film curing agent to the void layer. From the viewpoint of the efficiency of production, it is more desirable to add the film curing agent in the coating fluid that forms the void layer or in the coating fluid for the layer that is located adjacent to the void layer, to form the void layer and at the same time feed the film curing agent.

[0100]

In order to improve the strength of the film of the ink-absorbing layer of the inkjet recording paper of this invention, it is desirable to contain various types of liquid droplets in that layer. Hydrophobic high-boiling organic solvent (liquid paraffin, dioctyl phthalate, tricresyl phosphate, silicone oil, etc.) or polymer particles (particles formed by polymerizing one or more monomers such as styrene, butyl acrylate, divinylbenzene, butyl methacrylate, hydroxyethyl methacrylate, etc.) that has a water solubility (at room temperature) of about 0.01 weight % or lower may be included as such oil droplets. Content of such oil droplets is 10 - 50 weight %, based on the weight of the hydrophilic binder. It is also desirable to contain polyols having a molecular weight of 300 or lower, to improve the strength of the film. Examples of the polyols are ethyleneglycol, diethyleneglycol, triethyleneglycol, tetraethyleneglycol, propyleneglycol, glycerin, 1,6-hexanediol, 1,2-cyclohexanediol, polyethyleneglycols (molecular weight = 300 or lower), and polyethyleneglycol and so on.

[0101]

Any known substrates for the conventional inkjet recording papers can be used appropriately as the supporting member of the inkjet recording paper of this invention.

[0102]

Examples of transparent supporting members are films or plate made of the materials such as polyester type resins, diacetate type resins, triacetate type resins, acrylic type resins, polycarbonate type resins, polyvinylchloride type resins, polyimide type resins, cellophane, celluloid and so on, and glass plate. Among them, those materials that have a property to withstand the heat of radiation when being used as the OHP are preferred, and polyethylene terephthalate is particularly desirable. Thickness of such transparent supporting member is from about 10  $\mu\text{m}$  to about 200  $\mu\text{m}$ .

[0103]

Examples of the supporting member to be used for the occasion without needing transparency are sheet or plate made from ordinary paper, synthetic paper, resin-laminated paper, cloth, wood material or metal, etc., and the supporting members that are treated to suppress its transparency by any known method. However, the so-called "White pet" that is prepared by adding a white pigment in polyethylene terephthalate, or a resin-laminated paper (RC paper) that has a polyolefin resin-coated layer added with a white pigment in at least one of the substrate paper is preferred. In order to increase the bonding strength of the supporting member and the ink-accepting layer, it is also desirable to treat the supporting member with corona discharge or undercoat the supporting member prior to coating with the ink-accepting layer. And, the recording

paper of this invention does not have to be colorless, and it may be a colored recording paper.

[0104]

Any known methods can be elected to coat the fine inorganic particle-containing layer of this invention on the supporting member. Roll coating method, rod bar coating method, air knife coating method, spray coating method, curtain coating method or extrusion coating method using a hopper described in U.S. Patent No. 2,681,294 can be used preferably.

[0105]

And, in case of using a sol-gel transformable hydrophilic binder such as gelatin or gelatin derivative, or *k*-carrageenin, a method of coating the binder on the supporting member, cooling the coated material to form a gel, and then drying the coated film by cold drying method, as described in Japanese Kokai Patent HEI 6-64306 (1994), may be used.

[0106]

To record an image by using the inkjet recording paper of this invention, a recording method using water-based ink can be used.

[0107]

The terminology "water-based ink" being used heretofore in this invention means a recording fluid made of the following chromogenic agent and liquid medium, and other additives. Any known direct dyes, acidic dyes, basic dyes, reactive dyes which are known in inkjet industry, or water-soluble dyes such as edible dyes and so on can be used as the chromogenic agent.

[0108]

Examples of the solvent for the water-based ink are water and water-soluble organic solvents such as alcohols (methyl alcohol, isopropyl alcohol, n-butyl alcohol, *tert*-butyl alcohol, isobutyl alcohol and so on), amides (dimethylformamide, dimethylacetamide and so on), ketones or ketone alcohols (acetone, diacetone alcohol and so on), ethers (tetrahydrofuran, dioxane, and so on), polyalkyleneglycols (polyethyleneglycol, polypropyleneglycol and so on), polyvalent alcohols (ethyleneglycol, propyleneglycol, butyleneglycol, triethyleneglycol, 1,2,6-hexanetriol, thiodiglycol, hexyleneglycol, diethyleneglycol, glycerin, triethanolamine and so on), and lower alkyl ethers of polyvalent alcohols (ethyleneglycolmethyl ether, diethyleneglycol methyl (or ethyl) ether, triethyleneglycol monobutyl ether and so on).

[0109]

Among these many water-soluble organic solvents, polyvalent alcohols such as diethyleneglycol, triethanolamine or glycerin and the lower alkyl ether of polyvalent alcohols such as triethyleneglycol monobutyl ether are particularly preferred.

[0110]

Examples of other additives to be added in the water-based ink are pH regulator, metal chelating agent, antifungal agent, viscosity regulating agent, surface tension regulating agent, wetting agent, surface active agent, and antirust and so on.

[0111]

To improve wettability of the recording paper, it is desirable for the water-based ink solution to have a surface tension of 25 ~ 60 dynes/cm, preferably 30 ~ 50 dynes/cm.

[0112]

Any inkjet recording scheme that can eject the water-based ink can be used as the method of ejecting the ink during the course of recording the image using the inkjet recording paper of this invention. For example, the recording scheme such as the continuous spray charge control system or on-demand method described by K. Nakamura in "Trend of inkjet recording technology", pages 1 - 14, published by *Nippon Kagaku Joho K.K. (1995)* can be employed. Among them, an even larger effect can be achieved by applying this invention on the on-demand recording system.

[0113]

[Examples]

Examples are presented in the following to further explain this invention. However, this invention is not limited by these examples. Incidentally, unless otherwise specified, the "%" shown in the examples represents "dry weight %", and the amount added represents the amount being added to each 1 m<sup>2</sup> of the inkjet recording paper.

[0114]

Example 1

Coating fluid 1 and the coating fluid 2 (as the top layer) were coated respectively on the recording surface side of the paper supporting member that was laminated with polyethylene on both sides of the paper stock (100 g/m<sup>2</sup>) [thickness of the supporting member = 140 m. The polyethylene layer on the recording surface side contained 7 weight % of anatase type titanium dioxide. And, the rear side of the recording surface had a layer that contained an alkali-treated gelatin 1.2 g/m<sup>2</sup> and a film curing agent as the backing layer] to form wet films having a thickness of 100 µm each, and they were dried, to obtain a recording paper 1. Pore capacity of this film was about 25 ml/m<sup>2</sup>.

[0115]

[Coating fluid 1]

Pure water	1000 ml
Fine silica particles (av. particle size = about 7 nm)	150 g
5% Aqueous polyvinyl alcohol (av. degree of polymerization = 3500, degree of saponification = 89%) solution	500 g
Cationic polymer (see, Table 1)	(See, Table 1)
Surface active agent 3	1.2 g
Borax (4% aqueous solution)	20 ml



The above liquid was dispersed in a high speed homogenizer, to obtain a white translucent coating fluid.

[0116]

[Coating fluid 2]

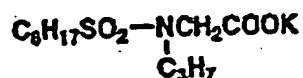
Pure water	1000 ml
Fine silica particles (av. particle size = about 7 nm)	150 g
5% Aqueous polyvinyl alcohol (av. degree of polymerization = 3500, degree of saponification = 89%) solution	500 g
Cationic polymer (see, Table 1)	(See, Table 1)
Surface active agent 1	0.70 g
Surface active agent 2	0.30 g
Borax (4% aqueous solution)	20 ml

Structure of the compound being used in this example is illustrated in the following.

[0117]

[Chemical formula 8]

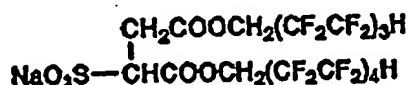
Surface active agent-1



Surface active agent-2



Surface active agent-3



[0118]

The above liquid was dispersed in a high speed homogenizer, to obtain a white translucent coating fluid.

[0119]

Recording papers 2 ~ 19 were prepared like the recording paper 1, except changing the primary particle size of the silica, adding a water-soluble cationic polymer and a fade inhibitor, and changing the weight ratio of cationic polymer and the total polyvinyl alcohols, as illustrated in Table 1. Thickness of the dried film on the recording paper and pore capacity are illustrated also in Table 1.

[0120]  
[Table 1]

Recording paper	First layer		Second layer		Total layer	
	Primary silica particle size (nm)	Cationic polymer	Cationic polymer	Fade inhibitor	Cationic polymer/PVA Weight ratio	Pore capacity (ml/m <sup>2</sup> )
1 (This invention)	7	-	C-2	-	0.7	25.0
2 (This invention)	7	-	C-6	-	0.7	24.1
3 (This invention)	7	-	C-7	-	0.7	24.5
4 (This invention)	7	C-2*	C-2*	-	0.7	24.8
5 (This invention)	7	-	C-2	-	0.2	25.7
6 (This invention)	7	-	C-2	-	0.5	25.3
7 (This invention)	7	-	C-2	-	2	23.8
8 (This invention)	7	-	C-2	-	3	23.0
9 (This invention)	7	-	C-2	-	4	21.5
10 (This invention)	7	-	C-6	(1)	0.7	23.8
11 (This invention)	7	-	C-6	(2)	0.7	23.7
12 (This invention)	7	-	C-6	(3)	0.7	23.3
13 (This invention)	12	-	C-7	-	0.7	24.1
14 (This invention)	20	-	C-7	-	0.7	23.1
15 (Comparative Example)	40	-	C-7	-	0.7	20.5
16 (Comparative Example)	7	-	I	-	0.7	25.2
17 (Comparative Example)	7	C-2	-	-	0.7	24.7
18 (Comparative Example)	7	-	II	-	0.7	19.8
19 (Comparative Example)	7	-	-	-	0.7	19.8

[0121]

\* : With the recording paper 4, equal amount of cationic polymer was added to the first and the second layers.

[0122]

(1) : With the recording paper 10, following dispersion-1 (40 ml) was added.

[0123]

(2) : With the recording paper 11, illustrated compound ST-4 (10 g) was added.

[0124]

(3) : With the recording paper 12, illustrated compound ST-5 (10 g) was added.

[0125]

(Dispersion-1)

Solution 1 and solution 2 having the following compositions were prepared, and they were mixed and dispersed in an ultrasonic disperser.

[0126]

Solution 1

UV-absorbing agent 1	1 g
Di- <i>i</i> -decyl phthalate	1 g
Ethyl acetate	5 ml

### Solution 2

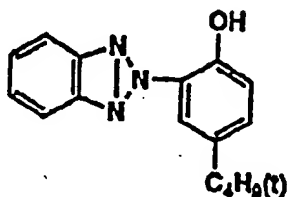
Gelatin	0.5 g
Surface active agent (sodium tri- <i>i</i> -propyl napahthalene sulfonate)	0.2 g
Pure water	15 ml

Structure of the compound being used is illustrated in the following.

[0127]

[Chemical formula 9]

UV-absorbing agent-1



[0128]

An evaluation pattern was printed on each of the inkjet recording papers obtained in the above-said examples, using an inkjet printer model MJ-900 (manufactured by Seiko-Epson K.K.), and results were evaluated.

[0129]

(1) Ink absorbability : Ink was ejected in such a way that the amount of yellow dye and cyan dye would be 30% of its maximum amount to record the image. Density of the reflected red color in the flat printed area was measured at 20 spots, using a Micro densitometer (aperture = 200  $\mu\text{m}\phi$ ), and standard deviation of the distribution of its density was determined, and this standard deviation was divided by the average reflectance density.

[0130]

If the paper had a good ink absorbability, the image did not show diffusion and the result would give a smaller value. However, if the ink absorbability decreased, ink droplets would bead together on the recording paper and as a result this value would increase.

[0131]

(2) Drying property : Five minutes after printing with yellow and magenta in 60% of the area, it was superimposed on the rear surface of the recording paper. Weight (120  $\text{g}/\text{cm}^2$ , and the extent of transfer of the ink to the rear surface of the recording paper were examined visually, and result was evaluated using the following grading scheme.

- ⊙ : No transfer at all
- o : Some transfer, but it had almost no effect on the printed image
- x : Large amount of ink was transferred and caused a significant effect on the printed image

[0132]

(3) Water resistance : After the printed material was soaked in water at 20°C for 10 minutes, it was dried, and water resistance of the printed image in the highest magenta density area was compared by the residual density. Results were graded into four grades (O, o, Δ, and x), starting from high density.

[0133]

(4) Humidity resistance : After holding the printed material at 23°C and 20% RH for 2 weeks, it was stored at 60°C and 80% RH for 3 days, and the extent of diffusion of each color was examined. Following grading scheme was used for the evaluation.

- ⊙ : No diffusion
- o : Width of the area of diffusion was no greater than about 0.1 mm (only a very slight diffusion was seen with the naked eyes).
- Δ : Width of the area of diffusion was 0.1 mm - 0.5 mm (visually tolerable).
- x : Width of the area of diffusion was greater than 0.5 mm (useless as an image).

(5) Light resistance : Sample in the high magenta density area was irradiated with Xenon Fade-O-meter for 20 hours, and the ratio of the reflectance densities before and after irradiation was determined.

[0134]

(6) Gloss : 60° gloss of the printed surface was measured, using a gloss meter model VGS-1001DP.

[0135]

Results are presented in Table 2.

[0136]  
[Table 2]

Recording paper	Ink absorbability	Drying property	Water Resistance	Humidity resistance	Light resistance	Gloss (%)
1 (This invention)	0.10	o	o	o	75	57
2 (This invention)	0.10	o	o	o	70	50
3 (This invention)	0.10	o	o	o	70	51
4 (This invention)	0.10	o	⊖	⊖	70	55
5 (This invention)	0.08	⊖	Δ	Δ	80	65
6 (This invention)	0.09	o	o	o	75	60
7 (This invention)	0.12	o	⊖	o	70	50
8 (This invention)	0.13	o	⊖	o	65	47
9 (This invention)	0.14	Δ	⊖	⊖	65	40
10 (This invention)	0.10	o	o	o	90	50
11 (This invention)	0.10	o	o	o	92	51
12 (This invention)	0.10	o	o	o	95	50
13 (This invention)	0.10	o	o	o	75	51
14 (This invention)	0.11	o	o	o	70	47
15 (Comparative Example)	0.18	Δ	o	o	70	29
16 (This invention)	0.10	o	Δ	o	70	49
17 (Comparative Example)	0.10	o	Δ	x	80	60
18 (Comparative Example)	0.17	Δ	o	Δ	60	52
19 (Comparative Example)	0.09	⊖	x	x	70	65

[0137]

As illustrated in Table 2, the inkjet recording paper of this invention has excellent ink absorbability, drying property, water resistance, humidity resistance, light resistance, and gloss.

[0138]

With the recording paper that had employed a silica having a large primary particle size, gloss decreased drastically. And, water resistance and humidity resistance decreased drastically with the recording paper that was added with a cationic polymer only in the lower layer, recording paper 18 that was added with a water-insoluble cationic polymer, and recording paper 19 that was not added with the cationic polymer.

[0139]

The present example has explained a case where an opaque glossy paper supporting member is used. However, by using a light transmissible supporting paper, the recorded image can be projected on a screen by using an optical equipment such as slide projector or an OHP. And, this invention can provide an inkjet recording paper which is suitable for an application that employs a color degraded plate for preparation of color printed positive plate or an CFM that is used for color display such as liquid crystal and so on.

[0140]

And, the recording sheet of this invention that is to be used mainly for inkjet system was explained in these examples. However, beside the inkjet system, the recording paper of this paper can be utilized equally well for recording the image using a recording equipment such as a pen plotter or various writing tool that employs the water-based ink.

[0141]

[Effect of invention]

Thus, if the constitution of the inkjet recording paper of this invention is used, it is possible to create excellent ink absorbing property while maintaining a high level of gloss in the printing work by using a water-based ink, and furthermore it is possible to form and record a high quality image that has excellent water resistance, humidity resistance and light resistance.